

**Neben- und Folgereaktionen
bei der Metallierung von Alkyl-phenyl-ethern
mit Ethyllithium**

von
Rainer Stumpe
aus
Görlitz

1977

1978 № 12

**Neben- und Folgereaktionen
bei der Metallierung von Alkyl-phenyl-ethern
mit Ethyllithium**

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Rainer Stumpe
aus
Görlitz

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fachbereichen der Universität Erlangen-Nürnberg.



Tag der mündlichen Prüfung: 5. Dezember 1977

Vorsitzender der Promotionskommission: Professor Dr. E. Schweizer

Erstberichterstatte:

Professor Dr. A. Maercker

Zweitberichterstatte:

Professor Dr. G. Hesse

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Dezember 1973 - September 1974 am Institut für organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg und in der Zeit von Oktober 1974 bis September 1977 am Lehrstuhl für organische Chemie der Gesamthochschule Siegen.

Herrn Prof. Dr. A. M a e r c k e r danke ich für die Überlassung des Themas, seine wertvollen Anregungen und seine stete Bereitschaft zur Diskussion.

Herrn Prof. Dr. G. H e s s e und der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchte ich für die finanzielle Unterstützung meinen Dank aussprechen. Der Studienstiftung des deutschen Volkes danke ich für ein Promotionsstipendium in der Zeit von Januar bis September 1974.

Meinen Kollegen danke ich für die gute Zusammenarbeit. Mein besonderer Dank gilt Herrn G. L a u e r , der im Rahmen einer Staatsexamensarbeit die Metallierung von n-Propyl- und iso-Butyl-phenyl-ether untersuchte und damit meine Arbeit unterstützte,



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548420_0013

ZUSAMMENFASSUNG

Alkyl-phenyl-ether werden durch Ethyllithium rasch und in sehr guten Ausbeuten metalliert, und zwar ausschließlich in 2-Stellung zur Alkoxygruppe. Dies wurde durch Umsetzung der metallierten Ether sowohl mit Kohlendioxid als auch mit Formaldehyd nachgewiesen. Als Nebenreaktion findet eine Spaltung der Ethergruppe unter Bildung von Lithiumphenolat und dem entsprechenden Alken-1 statt. Dabei ist ein protophiler Angriff des Ethyllithiums sowohl in der α - wie auch in der β -Stellung möglich. Bereits der Isotopeneffekt des Deuteriums reicht aus, um einmal die eine und einmal die andere Reaktion zum Zuge kommen zu lassen. So wird β -deutერიertes Phenetol in einer α -Eliminierungsreaktion, α -deutერიertes Phenetol in einer β -Eliminierungsreaktion gespalten. Die Ausbeute an Spaltungsprodukt nimmt ab, wenn die Anzahl der β -Wasserstoffatome in der Alkylgruppe durch Methylsubstitution verringert wird (Ethyl-phenyl-ether > n-Propyl-phenyl-ether > iso-Butyl-phenyl-ether). Dies läßt den Schluß zu, daß die Spaltung der Alkyl-phenyl-ether (Alkyl $\neq$ Methyl) mit Ethyllithium überwiegend durch einen Angriff der Lithiumverbindung an einem β -ständigen Wasserstoffatom erfolgt (β -Eliminierung).

Die bei der Metallierung von Alkyl-phenyl-ethern entstehenden 2-Alkoxyphenyllithium-Verbindungen sind in Kohlenwasserstoffen sehr wenig löslich. Der Komplex von 2-Ethoxyphenyllithium mit

zwei Mol Tetramethylethyldiamin (TMEDA) ist in Benzol jedoch gut löslich.

Auch in Diethylether ist die Löslichkeit der nicht komplexierten Lithiumverbindungen gering. Dagegen lassen sich in Tetrahydrofuran (THF) etwa zweimolare Lösungen herstellen, die bemerkenswert stabil sind: selbst nach über sechs Monaten war noch Lithiumverbindung nachweisbar. Hauptreaktion der Abnahme an Lithiumverbindung ist dabei die protophile Zersetzung des Lösungsmittels zu Ethylen und dem Lithiumenolat des Acetaldehyds. Diese Reaktion wurde bei der Umsetzung der Alkyl-phenyl-ether mit kristallinem Ethyllithium in perdeuteriertem THF (THF-d_8) am Deuterierungsgrad des zurückerhaltenen Ethers erkannt. Eine nukleophile Spaltung des THF zu 4-substituierten Lithiumbutanolaten wird nicht beobachtet.

Daneben findet eine Kondensation zweier Moleküle 2-Alkoxyphenyllithium zu 2-Alkoxy-2'-lithio-biphenyl unter Austritt von Lithiumalkoxyolat statt. Die dabei entstehende lithiumorganische Verbindung wurde durch ihr Ethylen- (bzw. Ethylen- d_4 -) Einlagerungsprodukt nachgewiesen. Die Kondensationsreaktion verläuft aus dem Komplex mit TMEDA sicher wenigstens zum Teil über eine Dehydrobenzol-Zwischenstufe, die mit Anthracen (als Triptycen) abgefangen werden konnte. Andere Reaktionsprodukte des Dehydrobenzols - z. B. Biphenyl - konnten ebenfalls nachgewiesen werden. Für die Kondensation in Abwesenheit von TMEDA, bei der niemals Biphenyl gefunden wurde, wird in der vorliegenden Arbeit ein Mechanismus vorgeschlagen, der Dehydrobenzol nicht als Zwischenstufe verlangt.

Die Bildung von Phenol aus 2-Alkoxyphenyllithium ist keine intra-

molekulare Reaktion. Phenol wird vielmehr durch Spaltung der Alkyl-phenyl-ether erhalten, die bei der Reaktion der metallierten Verbindungen mit dem Lösungsmittel zurückgebildet werden. Bewiesen wurde dieser Reaktionsweg durch den Zusatz von Ethyl-d₅-phenyl-ether bzw. Ethyl-phenyl-d₅-ether zu einer Lösung von kristallin hergestelltem 2-Ethoxyphenyllithium in THF-d₈.

Bei Anwesenheit des nicht metallierten Ethers findet außerdem zwischen 2-Alkoxyphenyllithium und dem Ether ein rascher Austausch des Lithiumatoms gegen ein Wasserstoffatom aus der 2-Stellung zur Alkoxygruppe statt. Diese - eigentlich entartete - Ummetallierung konnte durch Analyse der Deuterierungsgrade der Produkte bei der Umsetzung des kristallinen 2-Ethoxyphenyllithiums in THF-d₈ erkannt werden. Den Beweis der Ummetallierung erbrachte der Umsatz der Lithiumverbindung mit verschiedenen deuterierten Phenetolen.

Alkene wie Ethylen und Propylen werden in die Kohlenstoff-Lithium-Bindung der metallierten Alkyl-phenyl-ether eingeschoben. Jedoch wird Propylen überraschenderweise nicht zu einer primären Lithiumverbindung eingelagert: es entsteht vielmehr eine - weniger stabile - sekundäre Lithiumverbindung. Ethylen wird durch 2-Alkoxyphenyllithium oligomerisiert: bis zu vier Einschreibungen konnten nachgewiesen werden. Nach der ersten Einlagerung findet eine Isomerisierung unter 1,2-H-Verschiebung statt, so daß man nach erneuter Einlagerung zwei isomere 2-Alkoxy-butylbenzole findet. Die Strukturen der höheren Einlagerungsprodukte konnten nicht aufgeklärt werden.

Die Isomerisierung des 2-(2-Ethoxyphenyl)-ethylolithiums zu 1-(2-Ethoxyphenyl)-ethylolithium ist eine intermolekulare Reaktion. Sie

wird durch metallisierbare Verbindungen (besonders durch den unmetallisierten Alkyl-phenyl-ether) katalysiert. Dabei konnte durch Analyse der Massenspektren der bei der Einlagerung von Ethylen-d₄ entstandenen Verbindungen ein Isotopeneffekt an der deuterierten Benzylstellung des 2-Ethoxy-ethylbenzols nachgewiesen werden.

Eine nicht beabsichtigte Reaktion der 2-Alkoxyphenyllithium-Verbindungen wurde mit den Silikonen des verwendeten Schliffetts beobachtet. Man erhielt 2-Alkoxyphenyl-(dimethyl)-silanol.

2-Ethoxybiphenyl wird durch Alkylolithiumverbindungen (n-Butyllithium, Ethyllithium) und durch 2-Ethoxyphenyllithium in 3-Stellung metallisiert. Die entstehende Lithiumverbindung ist ebenfalls in der Lage, Ethylen einzulagern. Sie scheint jedoch - im Gegensatz zu 2-Ethoxyphenyllithium - nicht zu kondensieren. Quarterphenyl-Derivate konnten jedenfalls nicht gefunden werden. Der Ort der Metallisierung wurde durch Analyse des ¹³C-NMR-Spektrums des nach der Deuterolyse erhaltenen 2-Ethoxy-3-deutero-biphenyl aufgeklärt.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

=====

Zusammenfassung

Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einleitung	1
1.1. Die Struktur lithiumorganischer Verbindungen	3
1.1.1. Lösungen in Kohlenwasserstoffen	3
1.1.2. Lösungen in Donorsolventien	5
1.1.3. Komplexe mit Chelatbildnern	8
1.2. Reaktionen lithiumorganischer Verbindungen mit dem Lösungsmittel	9
1.3. Mechanismen der Reaktionen lithiumorganischer Verbindungen	10
1.3.1. Der Halogen-Metall-Austausch	10
1.3.2. Metallierungsreaktionen	12
1.3.2.1. Die Metallierung von Kohlenwasserstoffen	12
1.3.2.2. Die Metallierung substituierter aromatischer Kohlenwasserstoffe	14
1.3.3. Addition an Kohlenstoff-Doppelbindungen	16
1.4. Reaktionen von Alkyl-phenyl-ethern mit alkali- metallorganischen Verbindungen	17
1.4.1. Bekannte Ergebnisse	17
1.4.2. Problemstellung der Arbeit	20
2. Eigene Untersuchungen	26
2.1. Die Spaltung von Phenetol durch Ethyllithium	26
2.1.1. Die Herstellung der Ausgangsverbindungen Ethyl-1,1-d ₂ -phenyl-d ₅ -ether und Ethyl-2,2,2-d ₃ - phenyl-ether	27

	Seite
2.1.2.	Die Umsetzung von Ethyl-1,1-d ₂ -phenyl-d ₅ -ether
	mit kristallinem Ethyl-d ₅ -lithium 28
	Massenspektrometrische Untersuchung der Gasphase 30
	Gaschromatographische Untersuchung der Säure- fraktion 32
	Ergebnisse 33
2.1.3.	Die Umsetzung von Ethyl-2,2,2-d ₃ -phenyl-ether
	mit kristallinem Ethyl-d ₅ -lithium 34
	Massenspektrometrische Untersuchung der Gasphase 35
	Gaschromatographische Untersuchung der Säurefraktion 36
	Infrarotspektroskopische Untersuchung der Säurefraktion 37
	Ergebnisse 37
2.1.4.	Diskussion der Ergebnisse 38
2.2.	Die Metallierung von Phenetol mit kristallinem Ethyllithium in Tetrahydrofuran (THF) 40
2.2.1.	Ergebnisse 42
2.2.2.	Diskussion 43
2.2.3.	Zusammenfassung der Ergebnisse 48
2.3.	Die Metallierung von Phenetol mit kristallinem Ethyllithium in Octadeuteriofuran (THF-d ₈) 49
2.3.1.	Ergebnisse 49
2.3.2.	Diskussion 51
2.3.2.1.	Die Bildung der deuterierten Phenetole 51
2.3.2.2.	Die Bildung der deuterierten Ethylphenetole-d _n 52
	Abschätzung der relativen Mengen der deuterierten Ethylphenetole-d _n 54

	Seite
2.3.2.3. Die Bildung der deuterierten n-Butylphenetole	61
Abschätzung der relativen Mengen deuterierter n-Butylphenetole	65
2.3.2.4. Die Bildung der deuterierten sec-Butylphenetole	69
Abschätzung der relativen Mengen verschieden deuterierter sec-Butylphenetole	72
2.3.2.5. Die Bildung der höheren Ethylen-Einschiebungs- produkte	76
2.3.2.6. Die Bildung deuterierter Phenole	77
2.3.2.7. Die Bildung deuterierter 2-Ethoxybiphenyle	80
2.3.2.8. Die Bildung von deuteriertem 2-Ethoxy-2'- ethyl-biphenyl	82
2.3.3. Zusammenfassung der Ergebnisse	83
2.4. Die Reaktion von 2-Ethoxyphenyllithium in THF und THF-d ₈	84
2.4.1. Die Herstellung von kristallinem 2-Ethoxyphenyl- lithium	85
2.4.2. Ergebnisse	86
2.4.3. Die Zeitabhängigkeit der Reaktion	88
Diskussion	91
2.4.4. Die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion	94
2.4.4.1. Die Einlagerung von Ethylen	95
2.4.4.2. Die Bildung von Phenol	96
2.4.4.3. Formalkinetische Überlegungen zum Ummetallierungs- gleichgewicht	98
2.4.4.4. Die Bildung von 2-Ethoxybiphenyl	100
2.4.5. Zusammenfassung der Ergebnisse	104
2.5. Die Metallierung von 2-Ethoxybiphenyl	106

	Seite
2.5.1. Die Metallierung mit n-Butyllithium in Diethyl- ether	106
2.5.2. Die Metallierung mit Ethyllithium in THF	107
2.5.3. Die Reaktion von 2-Ethoxyphenyllithium mit 2-Ethoxybiphenyl in THF-d ₈	108
2.5.4. Zusammenfassung der Ergebnisse	110
2.6. Die Metallierung von Phenetol mit kristallinem Ethyllithium in Diethylether-d ₁₀	111
2.7. Die Reaktion von 2-Ethoxyphenyllithium in Diethylether	113
2.8. Die Metallierung von Phenetol in Benzol	115
2.8.1. Ergebnisse	116
2.8.2. Diskussion der Ergebnisse	118
2.8.3. Zusammenfassung der Ergebnisse	121
2.9. Die Reaktion von 2-Ethoxyphenyllithium in Benzol bei Anwesenheit von Tetramethylethylendiamin (TMEDA) als Komplexbildner	121
2.9.1. Ergebnisse	123
2.9.2. Diskussion der Ergebnisse	125
2.9.2.1. Die Bildung von Dehydrobenzol und Biphenyl	125
2.9.2.2. Die Bildung weiterer Reaktionsprodukte des Dehydrobenzols	127
2.9.2.3. Die Bildung von 2-Ethoxybiphenyl	129
2.9.2.4. Die anderen Reaktionsprodukte	130
2.9.3. Zusammenfassung der Ergebnisse	131
2.10. Die Metallierung mit Ethyllithium in Phenetol als Lösungsmittel	131
2.11. Die Metallierung anderer Alkyl-phenyl-ether mit kristallinem Ethyllithium in THF und THF-d ₈	133

	Seite
2.11.1. Ergebnisse	135
2.11.1.1. Ergebnisse der Metallierung von n-Propyl-phenyl-ether	135
2.11.1.2. Ergebnisse der Metallierung von iso-Butyl-phenyl-ether	142
2.11.2. Diskussion der Ergebnisse	145
2.11.3. Zusammenfassung der Ergebnisse	147
2.12. Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen	148
2.12.1. Linienzuordnung des ^{13}C -Spektrums von Phenetol	149
2.12.2. Linienzuordnung im ^{13}C -Spektrum von 2-Ethoxyphenyllithium	153
2.12.3. Linienzuordnung der ^{13}C -Spektren von Ethylphenetol, sec-Butylphenetol und n-Butylphenetol	157
2.12.4. Linienzuordnung des ^{13}C -Spektrums von 2-Ethoxybiphenyl	158
2.12.5. Analyse von Reaktionslösungen	160
2.12.5.1. Analyse einer Reaktionslösung von 2-Ethoxyphenyllithium in THF-d_8	160
2.12.5.2. Analyse der Reaktionslösung von mit TMEDA komplexiertem 2-Ethoxyphenyllithium in Benzol	164
2.12.5.3. Analyse der Reaktionslösung der Umsetzung von 2-Ethoxyphenyllithium mit 2-Ethoxybiphenyl in THF-d_8	169
2.12.6. Zusammenfassung der Ergebnisse	174
3. Diskussion der gesamten Ergebnisse	174
3.1. Die Spaltung der Alkylphenyl-ether	174
3.1.1. Die Spaltung als Nebenreaktion der Metallierung	174
3.1.2. Die Spaltung als Folgereaktion der Metallierung	175

	Seite
3.2. Weitere Folgereaktionen metallierter Alkyl-phenyl-ether	176
3.2.1. Die Einlagerung von Ethylen	177
3.2.2. Die Bildung von 2-Alkoxybiphenyl	179
4. Experimenteller Teil	181
4.1. Allgemeine Vorbemerkungen	181
4.2. Quantitative gaschromatographische Analyse	183
4.2.1. Bestimmung der stoffspezifischen Korrekturfaktoren	185
4.2.2. Abschätzung des Fehlers der quantitativen gaschromatographischen Analyse	187
4.3. Herstellung der Ausgangsverbindungen	188
4.3.1. Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Veretherung von Phenolen	188
4.3.1.1. Veretherung von Phenolen mit Diethylsulfat in wäßrigem Alkali	188
4.3.1.2. Veretherung von Phenolen mit Alkylhalogeniden in absolutem Ethanol	189
4.3.1.3. Veretherung von Phenolen im Zweiphasen-System mit Alkylhalogeniden unter Zusatz von Phasentransfer-Katalysatoren	190
4.3.2. Herstellung der Alkyl-phenyl-ether	191
4.3.3. Herstellung der kristallinen Lithiumverbindungen	200
4.4. Darstellung der Vergleichsubstanzen	205
4.5. Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Reaktionsansätze mit kristallinen Lithiumverbindungen	242

	Seite
4.6. Allgemeine Vorschriften zum Aufarbeiten von	
Lösungen lithiumorganischer Verbindungen	242
4.6.1. Die Carboxylierungsmethode	243
4.6.2. Die Formaldehydmethode	245
4.6.3. Die Deuterolyse	246
4.7. Beschreibung der Versuche	247
Literaturverzeichnis	251
Lebenslauf	

1. Einleitung

Seit Schlenk und Holtz¹⁾ die ersten Alkylolithiumverbindungen durch Metall-Metall-Austausch aus Alkylquecksilberverbindungen herstellten, haben lithiumorganische Verbindungen eine wachsende Bedeutung in der präparativen organischen Chemie erlangt.



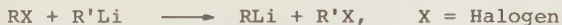
Wesentliche Schritte zur heutigen Anwendung lithiumorganischer Verbindungen waren die Entdeckung der Metallierungsreaktion



durch Schlenk und Bergmann²⁾, die Herstellung der Lithiumverbindungen aus Alkylhalogeniden und metallischem Lithium



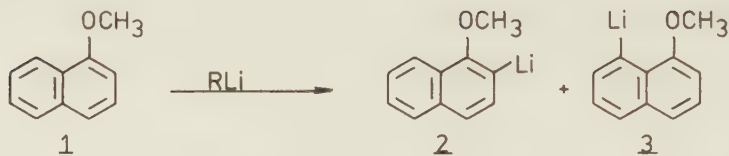
durch Ziegler und Colonius³⁾ und der Halogen-Metall-Austausch, der gleichzeitig von Gilman^{4,5)} und Wittig⁶⁾ gefunden wurde.



Durch die Wahl geeigneter Lithiumverbindungen, durch Auswahl des Lösungsmittels und den Zusatz von Komplexbildnern ist man heute in der Lage, die Metallierung in verschiedene Positionen zu steuern. Als Beispiele seien die Metallierungen von 1-Methoxynaphthalin (1) (Abb. 1) und von 4-Methoxy-N,N-dimethylbenzylamin (5) (Abb. 2) angeführt.

Abbildung 1:

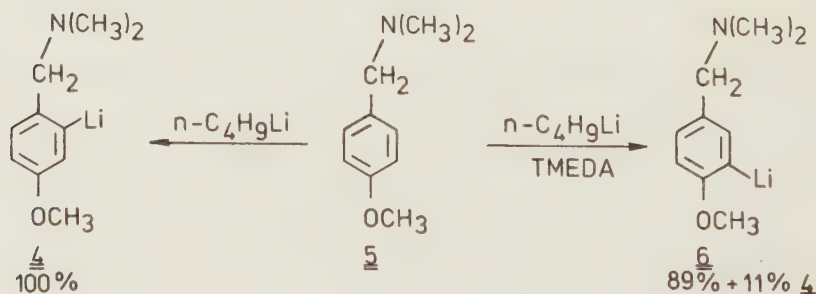
Steuerung des Verhältnisses 2- zu 8-Metallierung von
1-Methoxynaphthalin (1)⁷⁾



RLi	Ausbeute an	<u>2</u>	<u>3</u>
$n-C_4H_9Li$		73 %	27 %
$n-C_4H_9Li \cdot TMEDA$		> 99.3 %	< 0.3 %
$t-C_4H_9Li$		< 1 %	> 99 %

Abbildung 2:

Steuerung der Metallierungsstelle in 4-Methoxy-N,N-dimethyl-
benzylamin (5)⁸⁾



1.1. Die Struktur lithiumorganischer Verbindungen

1.1.1. Lösungen in Kohlenwasserstoffen

Die lithiumorganischen Verbindungen "RLi" gehören zu der Klasse der Elektronenmangelverbindungen. Sie liegen in Lösungen daher weitgehend als oligomere Aggregate $(RLi)_n$ vor. In Kohlenwasserstoffen sind viele Alkylolithiumverbindungen hexamer ($n = 6$), jedoch bevorzugen α - oder β -verzweigte Verbindungen den Assoziationsgrad $n = 4$. Auch sehr große Reste R erniedrigen den Assoziationsgrad, so liegt Menthylolithium in Benzol und Cyclohexan dimer vor⁹⁾. Dabei ist bemerkenswert, daß der Assoziationsgrad über weite Konzentrationsbereiche gleich bleibt und keine Anzeichen für eine Dissoziation gefunden werden^{10a)}. Massenspektrometrische Untersuchungen zeigen, daß Ethyllithium¹¹⁾ und tert-Butyllithium¹²⁾ sogar in der Gasphase als tetramere und hexamere Aggregate vorliegen. In Tabelle 1 sind die Assoziationsgrade einiger Lithiumverbindungen zusammengestellt. Eine Zusammenfassung der Daten lithiumorganischer Verbindungen findet man bei Brown¹³⁾.

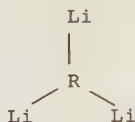
Tabelle 1: Assoziationsgrade einiger Lithiumverbindungen RLi

Verbindung	Lösungsmittel	Assoziationsgrad(n)	Literatur
Ethyllithium	Benzol	6	14, 15
	Cyclohexan	6	13, 14, 15
n-Butyllithium	Benzol	6	16
	Cyclohexan	6	16, 14
iso-Butyl-lithium	Benzol	4	17
	Cyclohexan	4	17
tert-Butyl-lithium	Benzol	4	14, 18,
	Hexan	4	18
	Cyclohexan	4	14

Tabelle 1: Fortsetzung

Verbindung	Lösungsmittel	Assoziationsgrad(n)	Literatur
Benzyllithium	Benzol	2	14
Menthyllithium	Benzol	2	9
	Cyclohexan	2	9

Die Bindungsverhältnisse in den Aggregaten werden noch nicht vollständig verstanden. Man nimmt an, daß Vierzentrenbindungen aus Orbitalen dreier Lithiumatome und einer Alkylgruppe



und Dreizentrenbindungen aus den Orbitalen zweier Lithiumatome und einer Alkylgruppe vorliegen^{19,20)}.



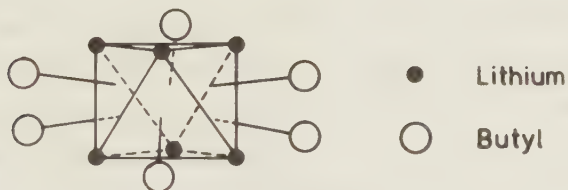
Dabei wird - entsprechend den ¹³C-NMR-Daten - dem α-Kohlenstoffatom des Alkylrestes eine sp³-Hybridisierung und nur eine geringe negative Ladung zugeschrieben^{21,22)}.

Aus den trigonalen 4-Zentrenelementen lassen sich einmal tetramere Aggregate mit tetraedrischer Anordnung der Lithiumatome und Alkylresten über jeder Fläche (Abb. 3) zusammensetzen, zum anderen hexamere Aggregate mit oktaedrischer Anordnung der Lithiumatome und Alkylresten über sechs der acht Flächen (Abb. 4).

Abbildung 3: Struktur des Methyllithiums aus röntgenographischen Daten²³⁾



Abbildung 4: Vermutliche Struktur des n-Butyllithiums nach¹³⁾



1.1.2. Lösungen in Donorsolventien

Eine starke Wechselwirkung der Aggregate lithiumorganischer Verbindungen beobachtet man mit Lewis-Basen. Daher sind Alkyl-lithiumverbindungen in Diethylether und THF durchweg niedriger assoziiert als in Kohlenwasserstoffen. (Tab. 2)

Tabelle 2: Assoziationsgrade einiger lithiumorganischer Verbindungen in etherischen Solvenzien

Verbindung	Lösungsmittel	Assoziationsgrad(n)	Literatur
Methylolithium	Diethylether	4	24
	THF	4	24
Ethyllithium	Diethylether	4,2	25, 26
	THF	4	27
n-Butyllithium	Diethylether	4	27, 28
	THF	4	24, 28
Phenyllithium	Diethylether	2	29, 30
	THF	2,1	24, 31
Benzyllithium	THF	1	24

Messungen der Solvatationsenthalpien einiger Lithiumverbindungen $\text{RLi}^{32)}$ zeigen, daß die Wechselwirkung von THF mit Alkylolithiumverbindungen sehr viel größer ist als die von Diethylether. Auch ist der Abstand $r_{\text{Li-O}}$ des solvatisierten tetrameren Phenyllithiums in THF mit $r = 2.1 - 2.2 \text{ \AA}$ geringer als in Diethylether ($r = 2.4 - 2.5 \text{ \AA}$)³³⁾. Die Solvatation der Aggregate ist jedoch sehr empfindlich gegen sterische Einflüsse. So findet man für tetrameres tert-Butyllithium nur noch eine sehr geringe Solvatationsenthalpie³²⁾.

Die Zugabe von THF zu einer Lösung von n-Butyllithium in Hexan führt zu einem Gleichgewicht zwischen hexameren und tetrameren Aggregaten³⁴⁾.



In reinem THF bindet jedes tetramere Methylolithiumaggregat im Mittel vier THF-Moleküle²⁴⁾ (Abb. 5). Dimeres Phenyllithium

besitzt nach Brown et al.¹⁵⁾ die in Abbildung 6 wiedergegebene Struktur.

Abbildung 5: Struktur des solvatisierten Methyllithiumaggregates in THF²⁴⁾

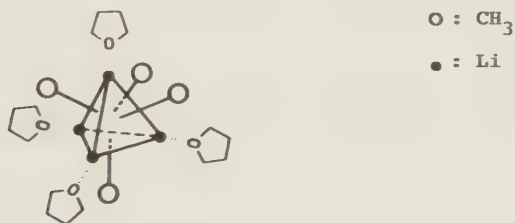
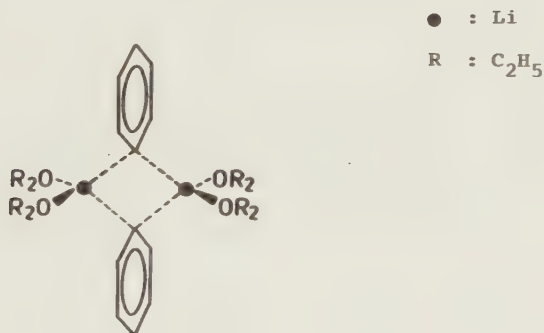
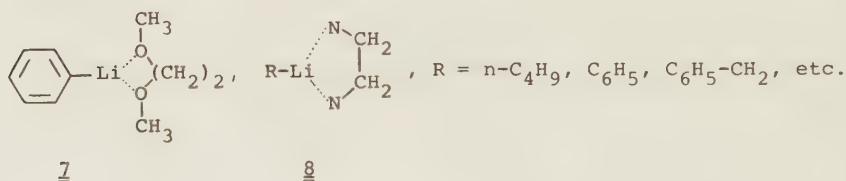


Abbildung 6: Struktur des dimeren Phenyllithiums in Diethylether (OR₂)¹⁵⁾

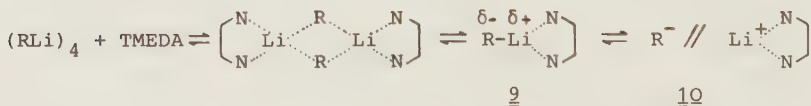


1.1.3. Komplexe mit Chelatbildnern

Mit chelatisierenden Lösungsmitteln wie Glykoldimethylether und Tetramethylethyldiamin (TMEDA) bilden viele lithiumorganische Verbindungen definierte, kristalline Komplexe der Art 7³⁵⁾ und 8³⁶⁾.

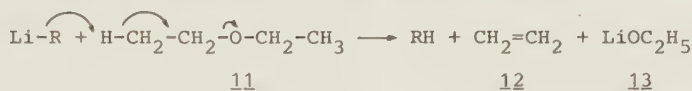


Die Komplexe mit TMEDA (8) haben - gegenüber den nicht komplexierten Verbindungen - eine wesentlich erhöhte Reaktivität bezüglich der Einlagerung von Ethylen³⁷⁾ sowie der Metallierung³⁸⁾. Die bemerkenswerte Erhöhung der Reaktivität und der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen lithiumorganischer Verbindungen bei Zugabe von TMEDA wird interpretiert mit einem Gleichgewicht zwischen solvatisierten und solvensgetrennten Ionenpaaren (9 bzw. 10)³⁹⁾.

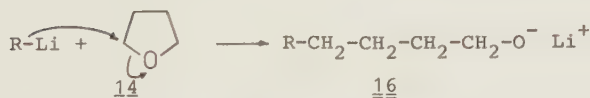
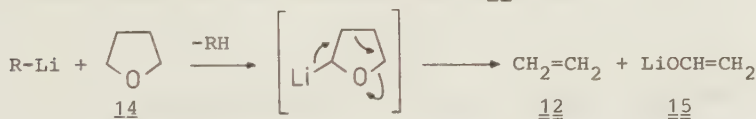


1.2. Reaktionen lithiumorganischer Verbindungen mit dem Lösungsmittel

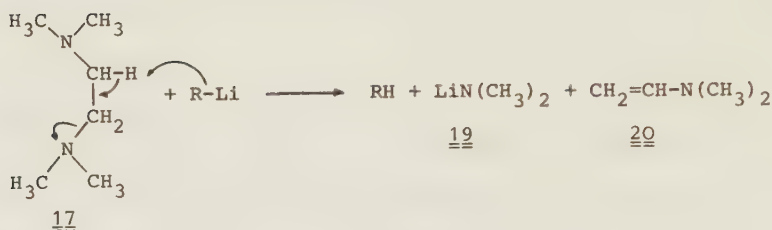
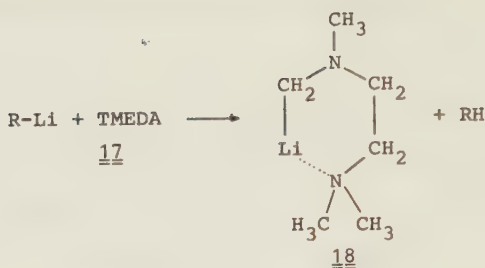
Etherische Lösungsmittel werden durch Lithiumverbindungen metalliert und zersetzt. Diese Lösungen haben daher nur eine beschränkte Haltbarkeit. Diethylether (11) erleidet hauptsächlich β -Eliminierung zu Ethylen (12) und Lithiummethanolat⁴⁰⁾ (13).



THF wird in α -Stellung metalliert und zerfällt dann in Ethylen (12) und das Lithiumsalz des Acetaldehydenolats (15)⁴¹⁾. Daneben wird auch eine "nukleophile Spaltung" beobachtet⁴¹⁾, die zu 4-substituierten Lithiumbutanolaten (16) führt.



TMEDA wird durch n-Butyllithium einerseits an einer der Methylgruppen metalliert zu 18, andererseits auch protophil an einer der Methylengruppen angegriffen und analog den Ethern gespalten zu Lithiumdimethylamid (19) und Dimethylvinylamin (20)³⁷⁾.

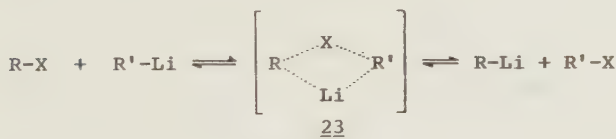
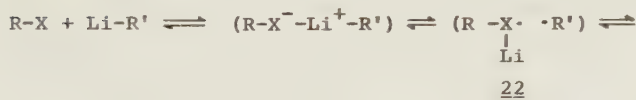
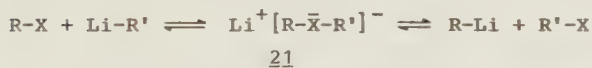


1.3. Mechanismen der Reaktionen lithiumorganischer Verbindungen

1.3.1. Der Halogen-Metall-Austausch

Wie bereits in der Einleitung (Kap. 1) erwähnt, besitzt der Halogen-Metall-Austausch eine hohe Bedeutung bei der Herstellung lithiumorganischer Verbindungen. Die Methode nach Wittig und Gilman^{4,5,6)} besitzt allerdings den Nachteil, daß die Kopplung des gebildeten Halogenids $\text{R}'\text{-X}$ mit einer der in der Reaktionslösung vorliegenden Lithiumverbindungen stattfinden kann. Diese Komplikation wird bei der Herstellung von Vinyl- und Aryllithiumverbindungen nach der von Seebach⁴³⁾ vorgeschlagenen Methode vermieden.

Obwohl es Hinweise auf einen nukleophilen Ligandenaustausch mit einer "at-Komplex-Zwischenstufe" (21) und auf Austauschmechanismen über Radikalpaare (22)⁴⁴⁾ bei speziellen Systemen gibt, stellt in der Mehrzahl der Fälle wohl ein Vier-Zentren-Mechanismus (23) die beste Beschreibung dar. Eine genaue Unterscheidung der verschiedenen Mechanismen ist wegen der komplexen Abhängigkeit der Reaktion von Temperatur, Lösungsmittel, Konzentration und Salz-Zusätzen⁴⁵⁾ selten möglich.



Die Lage des Gleichgewichts

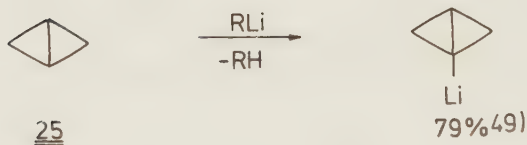
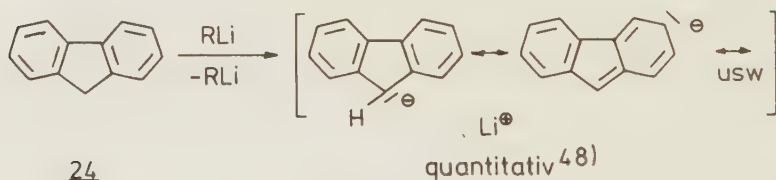


hängt stark ab von den relativen Elektronegativitäten der Reste R und R'. Lithium tendiert dabei zu dem elektronegativeren Rest R. So reagiert n-Propyllithium in 95 % Ausbeute mit 1-Bromnaphthalin zu 1-Naphthyllithium⁴⁶⁾. Bei der Reaktion von Phenyllithium mit 4-Bromtoluol mißt man eine Gleichgewichtskonstante von etwa 0.5 - 0.6⁴⁵⁾.

1.3.2. Metallierungsreaktionen

1.3.2.1. Die Metallierung von Kohlenwasserstoffen

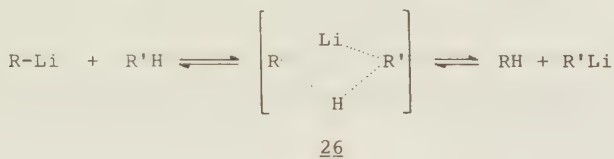
Wie man aus der pK_a -Skala⁴⁷⁾ entnehmen kann, haben durch "einfache" Lithiumverbindungen wie Ethyl- und Phenyllithium metallisierbare Kohlenwasserstoffe entweder die Möglichkeit, die negative Ladung des Anions zu delokalisieren (z. B. 24), oder einen hohen s-Charakter der zu lösenden C-H-Bindung (z. B. 25). Olefine reagieren meist nicht unter Metallierung, sondern unter Addition der Lithiumverbindung (vgl. Kap. 1.3.3.).



Nur in den wenigsten Reaktionen metallorganischer Verbindungen laufen reine Carbanionen-Prozesse ab, da die Konzentration solvensgetrennter Ionenpaare oder dissoziierter Ionen extrem gering ist⁴⁴⁾.



Man beschreibt daher den protophilen Angriff der Lithiumverbindung mit einem Vier-Zentren-Mechanismus 26^{10b)}.



Für die Orientierung der Metallierung von Kohlenwasserstoffen gibt es zwei Theorien. Bryce-Smith⁵⁰⁾ nimmt an, daß die Position des Metallatoms vor allem beeinflußt wird durch die thermodynamische Stabilität der zu lösenden C-H-Bindung. Benkeser⁵¹⁾ dagegen schließt aus Experimenten mit Natrium- und Kaliumverbindungen, daß der erste Angriff kinetisch kontrolliert ist, der endgültige Ort der Metallierung jedoch auf der thermodynamischen Stabilität des gebildeten Produkts beruht. In diesem Zusammenhang ist die Beobachtung von Pedersen⁵²⁾ interessant, der für sp²-hybridisierte Kohlenstoffatome eine Übereinstimmung zwischen der ¹³C-¹H-Kopplungskonstante und dem Ort der Metallierung gefunden hat. Die reaktivste Stelle eines aromatischen Moleküls erkennt man danach an der größten ¹³C-¹H-Kopplungskonstante, d. h. am stärksten s-Anteil der C-H-Bindung.

Bereits bald nach der Entdeckung der Metallierungsreaktion²⁾ wurde eine starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Art des Lösungsmittels festgestellt. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt von Kohlenwasserstoffen als Reaktionsmedium über Diethylether und THF zu TMEDA. Der Einfluß des Lösungsmittels beruht wohl auf der Depolymerisation der Lithiumverbindungen, dem Ansteigen des Ionencharakters der Bindung durch Solvation des

Lithiumions und der dielektrischen Stabilisierung des Übergangszustands^{10b)}. Eine exakte Klärung des Metallierungsmechanismus steht noch aus⁴⁴⁾.

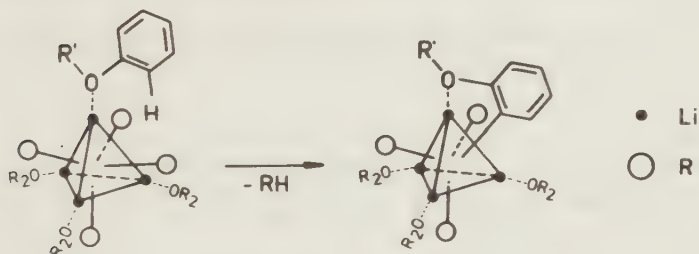
1.3.2.2. Die Metallierung substituierter aromatischer Kohlenwasserstoffe

Obwohl die Protonen des Benzols ($pK_a \approx 37$) acider sind als die der Alkane ($pK_a \approx 42-44$)⁴⁷⁾, wird Benzol durch Alkylolithiumverbindungen - ohne Zusatz von TMEDA - nur in sehr geringer Ausbeute metalliert⁵³⁾. Die Einführung rein induktiv ziehender Gruppen (z. B. $-CF_3$, vgl. Tab. 3) führt zu einer Erhöhung der Ausbeute an Metallierungsprodukt und einem Isomerenverhältnis, das mit der Abnahme des induktiven Effekts entsprechend der Entfernung vom Substitutionsort erklärt werden kann. Substituiert man dagegen mit Gruppen, die induktiv ziehend, aber mesomer elektronenspendend wirken (z. B. $-OCH_3$, $-NR_2$), so findet man entgegen den Erwartungen quantitative Metallierung in 2-Stellung zum Substituenten (Tab. 3). Die Reaktionsgeschwindigkeit der Metallierung ist dabei wesentlich erhöht^{10c)}. Man nimmt daher an, daß im Übergangszustand der Reaktion die Solvation der metallierenden Lithiumverbindung durch das Heteroatom (O,N) des Substituenten für die eindeutige Bevorzugung der ortho-Stellung verantwortlich ist^{50,60)}. Der heute weitgehend akzeptierte Übergangszustand ist in Abb. 7 dargestellt^{38,61)}.

Tabelle 3: Metallierung substituierter Benzole

Substituent	metallisierendes Agens	Ausbeute in Position (%)			Gesamt-ausbeute (%)	Literatur
		2	3	4		
H	n-BuLi/Ether	-	-	-	5	53
CH ₃	n-BuLi/TMEDA	2	5-6	2	hoch(90%α)	56
CF ₃	n-BuLi/Ether	83	16	1	48	55
C ₆ H ₅	n-BuLi/Ether	73	26	1	33	54
N(CH ₃) ₂	n-BuLi/Hexan	100	-	-	56	57
CH ₂ N(CH ₃) ₂	n-BuLi/Ether	100	-	-	92	58
(CH ₂) ₂ N(CH ₃) ₂	n-BuLi/Ether	100	-	-	6.8	59
OCH ₃	n-BuLi/Ether	99.8			65	54

Abbildungung 7: Übergangszustand der Metallierung von Alkylphenyl-ethern



Untersuchungen der relativen Direktionskraft der Substituenten in substituierten Anisolen führen zu einer Reihenfolge ($N(CH_3)_2 > OCH_3 > F$), die den Schluß zuläßt, daß sowohl koordinative wie auch induktive Effekte bei der Bevorzugung der 2-Stellung eine Rolle spielen⁸⁾.

1.3.3. Addition an Kohlenstoff-Doppelbindungen

Bereits 1950 fanden Ziegler und Gellert⁶²⁾, daß Ethyllithium und n-Butyllithium unter Druck Ethylen zu niedermolekularen Polymeren einlagern.



12

Systematische Untersuchungen^{63,64)} zeigten, daß sich sekundäre und tertiäre Alkylolithiumverbindungen in Ethern oder tertiären Aminen an Ethylen bereits unter milden Bedingungen addieren. Komplexiert man die Lithiumverbindungen mit TMEDA, so erhält man polymere Wachse mit mittleren bis hohen Molekulargewichten^{37,65)}. Andere, nichtkonjugierte Olefine werden nur unter verschärften Bedingungen in die Kohlenstoff-Lithium-Bindung eingelagert. Eine Polymerisation findet nicht statt. Konjugierte Alkene werden dagegen durch Lithiumverbindungen rasch polymerisiert (Butadien⁶⁶⁾, Isopren⁶⁷⁾).

Der Übergangszustand der Ethyleneinlagerung wird mit einem Vier-Zentren-Mechanismus (27) beschrieben⁶⁸⁾.



Die Kinetik der Addition von iso-Propyl-, sec-Butyl- und tert-Butyl-lithium an Ethylen ist 1. Ordnung bezüglich der metallorganischen Verbindung und 1. oder 2. Ordnung bezüglich zuge-setzter Ether⁶⁹⁾. In Diethylether liegt ein Übergangszustand

vor, an dem ein Molekül Ethylen, vier Einheiten Lithiumverbindung RLi und 2-3 Moleküle Ether beteiligt sind⁶⁹⁾. Hohe Konzentrationen an THF erniedrigen die Reaktionsgeschwindigkeit der Addition. Hierfür ist vermutlich die Verringerung der Wechselwirkung der Lithiumverbindung mit Ethylen verantwortlich⁶⁹⁾.

Bei der drucklosen Reaktion von Phenyllithium mit Ethylen in THF findet man neben n-Alkylbenzolen auch α -verzweigte Phenylalkane⁷⁰⁾, die durch 1, ω -H-Verschiebung oder durch Ummetallierung entstanden sein können.

1.4. Reaktionen von Alkyl-phenyl-ethern mit alkalimetallorganischen Verbindungen

1.4.1. Bekannte Ergebnisse

Die ersten Umsetzungen alkalimetallorganischer Verbindungen mit Alkyl-phenyl-ethern unter mechanistischen Gesichtspunkten wurden von Morton und Brachman⁷¹⁾ durchgeführt. Die Autoren setzten eine Reihe dieser Ether mit Amylnatrium um und untersuchten die Spaltungsreaktion der Ether. Sie fanden, daß die Hauptreaktion der Umsetzungen bei Raumtemperatur die Metallierung des Phenylrings in 2-Stellung zur Alkoxygruppe ist. Daneben wurde jedoch in der Reihenfolge der Alkylsubstituenten

iso-Butyl, Methyl, n-Butyl, Ethyl, iso-Propyl

zunehmend mehr Phenol als Spaltungsprodukt nachgewiesen.

Beim Erhitzen von metalliertem Anisol fanden die Autoren mehr Phenol als bei Raumtemperatur. Sie nahmen eine intramolekulare Wanderung des Natriums von der 2-Stellung in die α -Position und

einen Zerfall dieses Produktes in Phenolat und Methylen als Spaltungsmechanismus an. Auch die Zunahme der Phenolausbeuten beim Erhitzen der metallierten iso-Butyl-, n-Butyl-, Ethyl- und iso-Propyl-phenyl-ether führten die Autoren auf die intramolekulare Umlagerung der metallierten Ether zurück. Da hier die Phenolausbeute mit der Anzahl der Wasserstoffatome in β -Stellung wuchs, vermuteten sie generell eine intramolekulare β -Eliminierung als Spaltungsmechanismus.

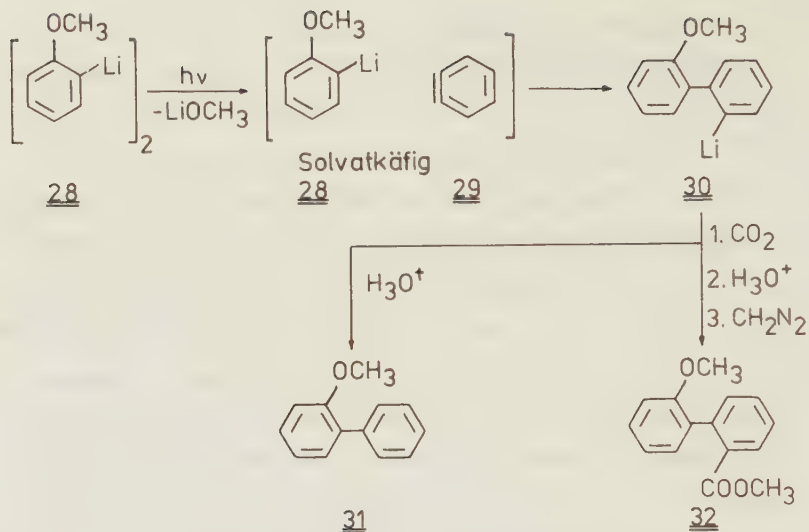
Im Jahre 1956 untersuchten Letsinger und Pollart⁷²⁾ das System Phenetol/Propylnatrium in der Hoffnung, eine α -Eliminierung als Spaltungsmechanismus nachweisen zu können. Sie beriefen sich dabei auf die Ergebnisse von Ziegler und Gellert⁶²⁾, die für die Spaltung der Dialkylether mit lithiumorganischen Verbindungen generell eine α -Eliminierung vermuteten. Zur Klärung der Frage, ob Phenetol mit Propylnatrium unter α -Eliminierung oder unter β -Eliminierung reagiert, setzten Letsinger und Pollart Ethyl-1,1-d₂-phenyl-ether ein. Sie fanden beträchtliche Mengen Deuteroethylen, jedoch nur Spuren Propan-d₁ und schlossen daraus, daß an der Spaltung von Phenetol die α -Eliminierung keinen signifikanten Anteil hat. Durch infrarotspektroskopische Untersuchung des Phenols schlossen die Autoren auch eine inter- oder intramolekulare α -Eliminierung aus, die nach der Metallierung stattgefunden haben konnte.

Die Untersuchungen der Umsetzung von Alkyl-phenyl-ethern mit lithiumorganischen Verbindungen beschränkten sich lange Zeit auf die Metallierungsreaktion, die von Wittig und Gilman mit ihren Mitarbeitern^{6,73,74)} erstmals an Anisol durchgeführt worden war. Die Metallierung eines Überschusses Anisol mit Ethyl-

lithium in Benzol wurde als eine Reaktion 2. Ordnung bzgl. des Ethyllithiums gefunden⁷⁵⁾.

Finnegan und Altschuld⁷⁶⁾ untersuchten die Abhängigkeit der Ausbeute an 2-Alkoxyphenyllithium von der Größe der Alkylgruppe R ($R = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $\text{iso-C}_3\text{H}_7$, $\text{tert-C}_4\text{H}_9$ und $3\text{-C}_5\text{H}_{11}$). Sie maßen eine deutliche Verlangsamung der Metallierungsreaktion mit steigender Größe des Substituenten. Shirley und seine Mitarbeiter⁵⁴⁾ fanden bei detaillierten Untersuchungen, daß Anisol, Phenetol und tert-Butyl-phenyl-ether zwar überwiegend in 2-Stellung metalliert werden, jedoch entdeckten sie auch Spuren von Produkten der Metallierung in 3- und 4-Stellung. Sie berichteten als erste von einer Spaltung des Phenetols durch Butyllithium⁵⁴⁾. Shirley und Hendrix⁷⁷⁾ schlugen einen neuen Mechanismus der Metallierung vor, der jedoch bald widerlegt wurde^{77a)}. Bei der Metallierung von 2-Methylanisol fanden Shirley und Harmon^{77a)} überwiegend eine Metallierung der Methylgruppe neben der Metallierung in ortho-Stellung der Methoxygruppe.

Die ersten Untersuchungen der Folgereaktionen metallierter Alkyl-phenyl-ether stammen von Glaze und Ranade⁷⁸⁾, die 2-Methoxyphenyllithium in Diethylether 24 Stunden lang mit UV-Licht bestrahlten. Als Hauptprodukt der Reaktion fanden sie nach der Hydrolyse 2-Methoxybiphenyl (31) (17 %), dessen Entstehen sie mit der Reaktion des durch die Bestrahlung gebildeten Dehydrobenzols (29) erklärten. Die Lithiumverbindung (30) konnten die Autoren durch Carboxylieren der Reaktionsmischung als Methyl-ester (32) nachweisen.



Auch G. Schaller⁷⁹⁾ fand nach der Metallierung von Anisol 2-Methoxybiphenyl (31). Er konnte jedoch die Bildung einer Dehydrobenzolzwischenstufe (29) für die thermische Reaktion des 2-Methoxyphenyllithiums (28) in THF ausschließen.

1.4.2. Problemstellung der Arbeit

Mit der vorliegenden Arbeit sollte versucht werden, einerseits die Bildung von Phenol bei der Spaltung von Alkyl-phenyl-ethern durch Alkyl-lithiumverbindungen aufzuklären, andererseits die Bildung von Folgeprodukten der metallierten Ether nachzuweisen.

Als Ether wurde der Ethyl-phenyl-ether (Phenetol) (34) ausgewählt. Hier sind, im Gegensatz zu Anisol, alle theoretisch möglichen Spaltungsmechanismen denkbar, und die sterische Behinderung der Reaktionen durch sperrige Alkylgruppen bleibt dennoch gering. Es wurde Ethyllithium (75) als Lithiumverbindung dem

häufiger verwendeten n-Butyllithium vorgezogen, da es leicht kristallin herzustellen ist⁷⁹⁾ und so in reinen Lösungsmitteln eingesetzt werden kann. Ethyllithium ist dem n-Butyllithium im Reaktionsverhalten bekanntlich sehr ähnlich⁸⁰⁾.

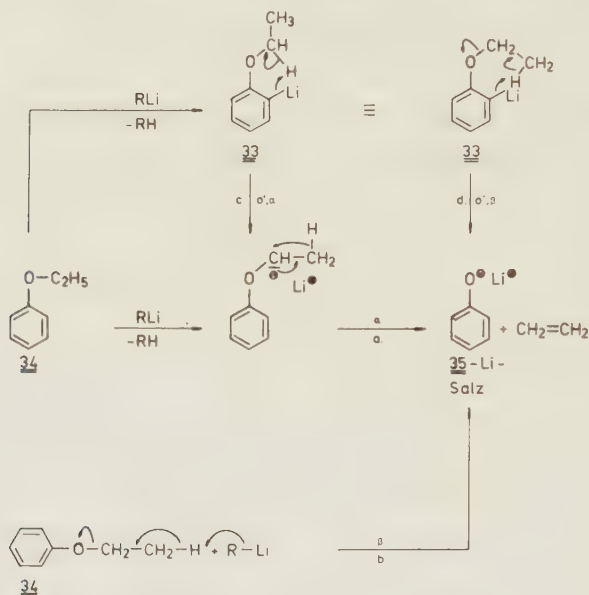
In Abbildung 8 sind die möglichen Spaltungsmechanismen des Phenetols (34) aufgezeigt. Zur Unterscheidung der α - und der β -Eliminierung durch Ethyllithium und der nach der Metallierung eintretenden inter- oder intramolekularen α - oder β -Eliminierung (o' , α - und o',β -Eliminierung) sollte die Methode der Isotopenmarkierung angewandt werden. Es wurden Ethyl-1,1-d₂-phenyl-d₅-ether (Phenetol-d₇) (59) und Ethyl-2,2,2-d₃-phenyl-ether (Phenetol-d₃) (53) mit Ethyl-d₅-lithium (60) umgesetzt. Die nach den verschiedenen Spaltungsmechanismen zu erwartenden Reaktionsprodukte sind in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4: Produkte der Spaltung von Phenetol-d₇ (59) und Phenetol-d₃ (53) nach den möglichen Mechanismen

Mechanismus	Phenetol-d ₇ (<u>59</u>)		
a. α -Eliminierung	C ₂ D ₆	CDH=CH ₂	C ₆ D ₅ OH
b. β -Eliminierung	C ₂ D ₅ H	CD ₂ =CH ₂	C ₆ D ₅ OH
c. $o';\alpha$ -Eliminierung	C ₂ D ₆	CDH=CH ₂	C ₆ D ₅ OH
d. $o';\beta$ -Eliminierung	C ₂ D ₆	CD ₂ =CH ₂	C ₆ D ₄ HOH

Mechanismus	Phenetol-d ₃ (<u>53</u>)		
a. α -Eliminierung	C ₂ D ₅ H	CDH=CD ₂	C ₆ H ₅ OH
b. β -Eliminierung	C ₂ D ₆	CD ₂ =CH ₂	C ₆ H ₅ OH
c. $o';\alpha$ -Eliminierung	C ₂ D ₅ H	CDH=CD ₂	C ₆ H ₅ OH
d. $o';\beta$ -Eliminierung	C ₂ D ₅ H	CD ₂ =CH ₂	C ₆ H ₄ DOH

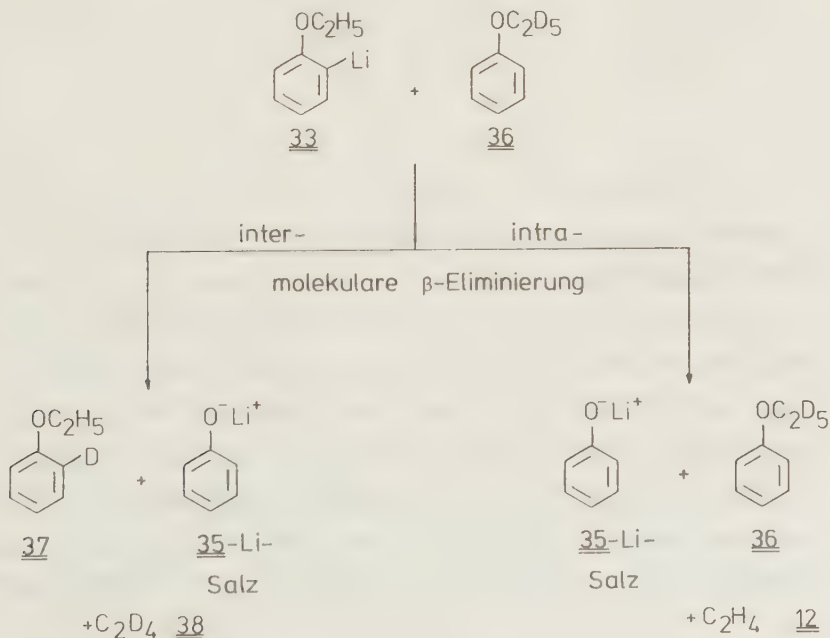
Abbildung 8: Mögliche Spaltungsmechanismen des Phenetols
durch lithiumorganische Verbindungen R-Li



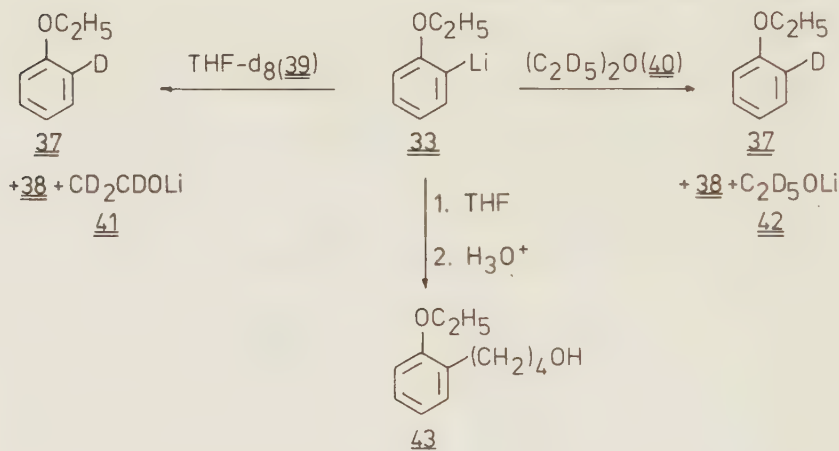
Die nach der Metallierung eingetretene α -Eliminierung (α -Eliminierung) hatten Letsinger und Pollart⁷²⁾ bereits ausgeschlossen. Dieser Reaktionsweg sollte nicht weiter untersucht werden, zumal er im vorliegenden Falle ununterscheidbar wäre von der β -Eliminierung (vgl. Tab. 4).

Man erkennt aus der Zusammenstellung der zu erwartenden Reaktionsprodukte (Tab. 4), daß eine Unterscheidung von α - und β -Eliminierung auf Grund einer Analyse der gasförmigen Reaktionsprodukte möglich sein sollte, da die beiden Mechanismen Ethan und Ethylen mit unterschiedlichem Deuterierungsgrad liefern. Eine

inter- oder intramolekulare β -Eliminierung nach der Metallierung von Phenetol gäbe sich durch Deuteriuminkorporation des erhaltenen Phenols (71) bei der Umsetzung von Phenetol- d_3 (53) zu erkennen. Die Analyse des Phenols aus der Umsetzung von Phenetol- d_7 (59) erschien nicht sinnvoll, da kein 100%ig deuteriertes Phenol- d_5 (61) bei der Synthese von Phenetol- d_7 (59) eingesetzt werden konnte, so daß Spuren von C_6D_4HOH auch bei α - und β -Eliminierung zu erwarten waren. Es ist aus diesen Experimenten nicht möglich, zwischen inter- und intramolekularer α',β -Eliminierung zu unterscheiden. Zur Klärung dieser Frage sollte 2-Ethoxyphenyllithium (34) in Gegenwart von Ethyl- d_5 -phenyl-ether (36) eingesetzt werden. Man erwartete für eine intramolekulare β -Eliminierung undeutertes Phenol (35), für die intermolekulare β -Eliminierung Phenetol-2- d_1 (37).

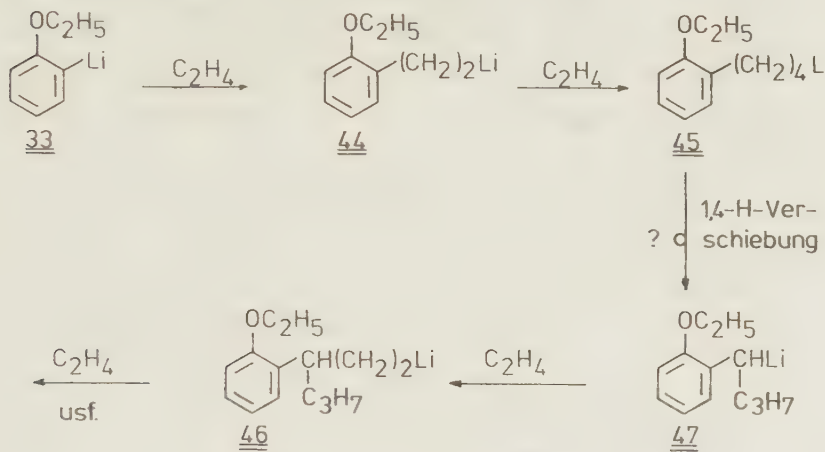


Als Folgereaktionen der Metallierung von Phenetol (33) kamen in erster Linie die protophile Zersetzung des etherischen Lösungsmittels und eine nukleophile Spaltung von THF in Frage. Die protophile Zersetzung des Lösungsmittels würde bei der Reaktion in deuterierten Ethern leicht am Deuterierungsgehalt des zurück erhaltenen Phenetols erkannt werden. Das nukleophile Spaltungsprodukt des THF (43) sollte ebenfalls leicht nachweisbar sein.



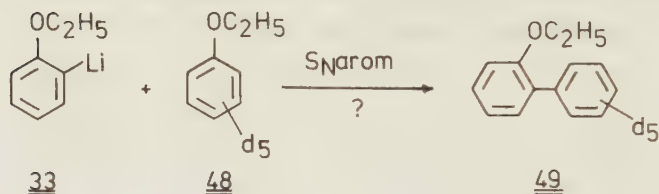
Neben der Reaktion mit dem Lösungsmittel sollte auch die Einschlebung von Ethylen (12) in die Kohlenstoff-Lithium-Bindung des 2-Ethoxyphenyllithiums (33) möglich sein, obwohl in der Literatur eine solche Reaktion metallierter Alkyl-phenyl-ether bisher nicht beschrieben wurde. Ethylen (12) entsteht sowohl durch Spaltung von Phenetol (34) als auch durch protophile Zersetzung der etherischen Solventien durch Ethyllithium (75) oder 2-Ethoxyphenyllithium (33). Bei der Untersuchung dieser Reaktion war besonderes Augenmerk zu richten auf das Auftreten einer intramolekularen 1,ω-Protonenverschiebung, die von Maercker und Troesch⁷⁰⁾

in THF bei der Ethyleneinschiebung in Phenyl- und Benzyllithium gefunden wurde. Zur Untersuchung dieser Reaktion sollte Phenetol (33) mit einem Überschuß an Ethyllithium (75) in THF umgesetzt werden. Nach vollständiger Metallierung und Spaltung des Phenetols (33) sollte Ethyllithium das Lösungsmittel zersetzen und Ethylen (12) für die Einlagerung liefern.



Schließlich sollte geklärt werden, ob das von Maercker⁸¹⁾ und Schaller⁷⁹⁾ bei der Spaltung von Anisol mit metallischem Lithium gefundene Biphenyl bzw. das von Schaller⁷⁹⁾ nach der Metallierung von Anisol mit Butyllithium nachgewiesene 2-Methoxybiphenyl (31) allgemein ein Folgeprodukt der Metallierung von Alkyl-phenyl-ethern ist. Insbesondere sollte der von Schaller⁷⁹⁾ vorgeschlagene nukleophile Bildungsmechanismus überprüft werden, da gezeigt werden konnte, daß Biphenyl auch aus 2-Methoxybiphenyl (31) mit metallischem Lithium entsteht. Zur Untersuchung der nukleophilen

Substitution der Ethoxygruppe in Phenetol durch 2-Ethoxyphenyl-lithium (33) sollte 33 mit Ethyl-phenyl-d₅-ether (48) umgesetzt werden. Man erwartete dabei die Bildung von 2-Ethoxybiphenyl-d₅ (49).



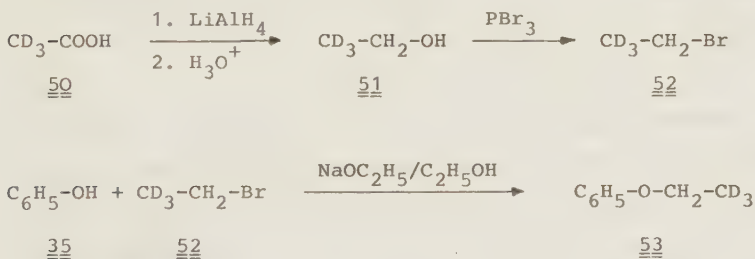
2. Eigene Untersuchungen

2.1. Die Spaltung von Phenetol durch Ethyllithium

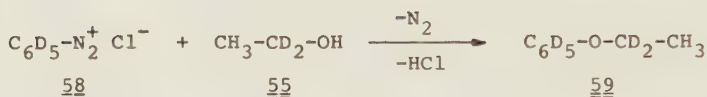
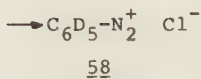
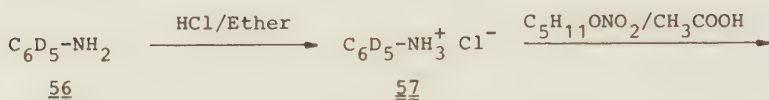
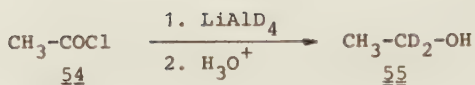
Bereits bei einführenden Untersuchungen⁶¹⁾ hatte sich gezeigt, daß die Spaltung des Phenetols (34) neben der Metallierung durch Ethyllithium nur von untergeordneter Bedeutung ist. Es wurde daher darauf verzichtet, die Gasphase des Reaktionsgemisches der Metallierung von unmarkiertem Phenetol (33) mit Ethyllithium zu analysieren. Wesentliche Aussagen waren jedoch von der Reaktion des Ethyl-1,1-d₂-phenyl-d₅-ethers (52) und der des Ethyl-2,2,2-d₃-phenyl-ethers (53) mit Ethyl-d₅-lithium (60) zu erwarten (vgl. Kap. 1.4.2.).

2.1.1. Herstellung der Ausgangsverbindungen Ethyl-1,1-d₂-phenyl-d₅-ether (59) und Ethyl-2,2,2-d₃-phenyl-ether (53)

Während sich undeutერიertes Phenetol (34) leicht aus Phenol (35) mit Diethylsulfat herstellen läßt⁸²⁾, mußte für die deuterierten Verbindungen 53 und 59 wegen der Gefahr des Isotopenaustausches eine schonende Darstellungsmethode gewählt werden. Für Ethyl-2,2,2-d₃-phenyl-ether (53) benutzte man die Veretherungsmethode nach Williamson⁸³⁾, d. h. die Umsetzung von Natriumphenolat mit Ethyl-2,2,2-d₃-bromid (52). Das Bromid 52 wurde aus Essigsäure-1,1,1-d₃ (50) durch Reduktion mit Lithiumalanat zum Ethanol-2,2,2-d₃ (51) und anschließende Umwandlung des Alkohols mit Phosphortribromid nach einer Vorschrift zur Herstellung ¹⁴C-markierten Ethylbromids erhalten⁸⁴⁾.



Zur Herstellung des Ethyl-1,1-d₂-phenyl-d₅-ethers (59) ging man von Anilin-d₅ (56) aus. Die Aminogruppe wurde nach Hantzsch und Jochem⁸⁵⁾ durch Verkochen des Diazoniumsalzes (58) in Ethanol-1,1-d₂ (55) gegen die Ethergruppe ausgetauscht. Der Alkohol 55 wurde durch Reduktion von Acetylchlorid (54) mit Lithium-aluminium-deuterid erhalten.



Ethyl-d₅-lithium (60) wurde nach Talalaeva und Kocheshkov⁸⁰⁾ aus käuflichem Ethyl-d₅-bromid mit Lithiummetall kristallin hergestellt.

Das Phenetol-d₇ (59) war in α-Stellung zu 96.5 %, im Phenylring zu 97.3 % deuteriert, der Isotopengehalt des Phenetol-d₃ (53) betrug in β-Stellung - 97.8 %. (Der Deuterierungsgrad wurde durch Integration der Restprotonensignale im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt.) Der Deuteriumgehalt des Ethyl-d₅-bromids betrug nach Herstellerangaben über 99 %.

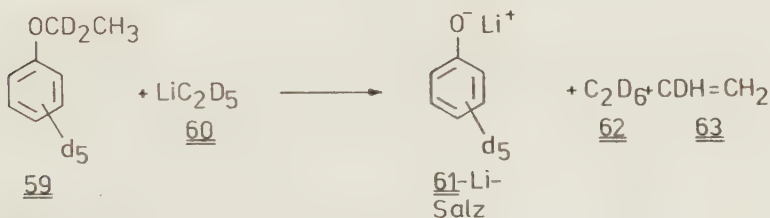
2.1.2. Die Umsetzung von Ethyl-1,1-d₂-phenyl-d₅-ether mit kristallinem Ethyl-d₅-lithium

Wie bereits im Kapitel 1.4.2. erwähnt, erwartete man je nach ablaufendem Spaltungsmechanismus bei dieser Umsetzung Produkte mit

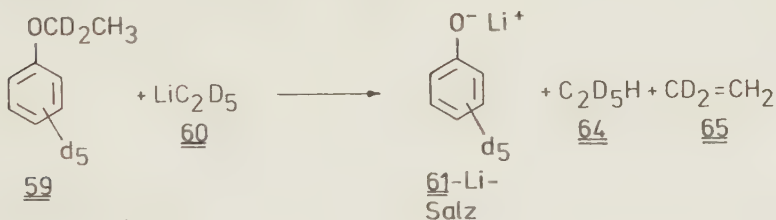
unterschiedlichem Deuterierungsgrad. In Abbildung 9 sind die möglichen Mechanismen mit ihren Reaktionsprodukten nochmals zusammengestellt.

Abbildung 9: Mechanismen der Spaltung von Phenetol-d₇ (59) durch Ethyl-d₅-lithium und zu erwartende Reaktionsprodukte

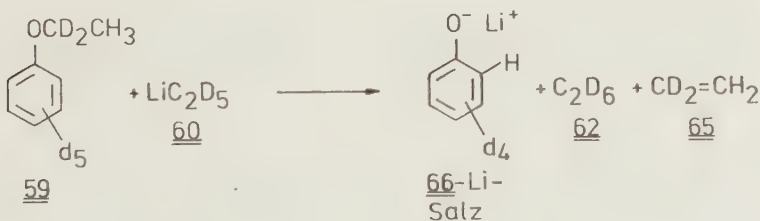
α-Eliminierung:



β-Eliminierung:



o', β-Eliminierung:



Die Unterscheidung der α -, der β - und der α',β -Eliminierung beruht auf der Entstehung von Ethylen- d_1 (63) bei der α -Eliminierung und Ethylen- d_2 (65) bei der β - und der α',β -Eliminierung. Die β -Eliminierung wird am Vorkommen von Ethan- d_5 (64) erkannt, da die beiden anderen Mechanismen Ethan- d_6 (62) liefern. Schließlich sollte sich die α',β -Eliminierung durch die Bildung von Phenol- d_4 (66) zu erkennen geben. Auf die Auswertung dieser Verbindung mußte jedoch verzichtet werden, da das eingesetzte Phenetol- d_7 (59) bereits Restprotonen im Phenylring enthielt.

Das Phenetol- d_7 (59) wurde (ohne Lösungsmittel) im Molverhältnis 1.3 : 1 mit Ethyl- d_5 -lithium (60) gemischt und das Reaktionsgefäß zugeschmolzen. Die Probe wurde 82 Tage lang bei Raumtemperatur aufbewahrt, anschließend analysierte man die Gasphase massenspektrometrisch. Das Reaktionsgemisch wurde carboxyliert und die Säurefraktion - nach Abtrennen und Verestern der Carbonsäure 68 mit Diazomethan - gaschromatographisch untersucht.

Massenspektrometrische Untersuchung der Gasphase

Die Grundlage der Auswertung von Gemischspektren ist der direkte Zusammenhang der gemessenen Signalintensitäten mit dem Partialdruck der Mischungskomponenten^{86a)}. Die exakte Auswertung verlangt die Aufnahme von Eichspektren, was im vorliegenden Falle nicht möglich war. Es soll daher nur versucht werden, an Hand von Literaturspektren die Gasmischung qualitativ zu analysieren. Die hier und im folgenden Abschnitt vorgenommene Auswertung der Massenspektren der Gasphasen beruht auf den unterschiedlichen Massenzahlen m/e der Moleküllionen von Molekülen, die unterschiedliche Anzahlen Deuteriumatome enthalten. So erzeugt Ethan- d_6 (62)

ein Molekülion der Masse $m/e = 36$, Ethan- d_5 (62) eines der Masse $m/e = 35$. Die Ethylene 63 und 65 ergeben Signale bei $m/e = 29$ und $m/e = 30$.

In Tabelle 5 sind die gemessenen Peakintensitäten für die zwischen $m/e = 2$ und 40 vorkommenden Massenzahlen des Massenspektrums der Gasphase nach der Umsetzung von Ethyl-1,1- d_2 -phenyl- d_5 -ether (59) mit Ethyllithium- d_5 (60) angegeben.

Tabelle 5: Ausschnitt aus dem Massenspektrum der Gasphase nach der Umsetzung von Phenetol- d_7 (59) mit Ethyl- d_5 -lithium (60)

Massenzahl	Intensität	Massenzahl	Intensität
m/e	I (mm)	m/e	I (mm)
37	1.5	30	81
36	71	29	13
35	32	28	56
34	50	27	5
33	21	26	7
32	332	18	5
31	70	17	1
		16	4

Da keine Massenspektren der authentischen Verbindungen (C_2D_6 , C_2D_5H , $CD_2=CH_2$ und $CDH=CH_2$) mit demselben Spektrometer aufgenommen werden konnten, mußte man zur Auswertung Spektren aus der Literatur⁸⁷⁾ heranziehen. Der dabei in Kauf genommene Fehler ist sicher so beträchtlich^{86a)}, daß die Prozentangaben nur Größenrelationen wiedergeben.

Den in der Literatur angegebenen Spektren⁸⁷⁾ entnimmt man, daß das Signal des Molekülions von Ethan-d₆ (62), m/e = 36, eine Intensität von 19,9 % des Basispeaks m/e = 32 besitzt (% B). Die Intensität des Molekülionensignals von Ethan-d₅ (64), m/e = 35, beträgt 58,0 % der des Basispeaks (m/e = 32). In der vorliegenden Mischung erzeugten Ethan-d₆ (62) und Ethan-d₅ (64) Molekülpeaks im Verhältnis ihrer Partialdrucke und im Verhältnis der in der Literatur angegebenen Molekülpeaks (in % B).

$$\frac{I_{36}}{I_{35}} = \frac{p_{C_2D_6}}{p_{C_2D_5H}} \cdot \left(\frac{I_{36}}{I_{35}} \right)_{Lit.}$$

Für das Verhältnis der Partialdrucke ergibt sich somit:

$$\frac{p_{C_2D_6}}{p_{C_2D_5H}} = \frac{I_{36}}{I_{35}} : \left(\frac{I_{36}}{I_{35}} \right)_{Lit.} = \frac{71}{32} : \frac{19.9}{58.0} = 6.47$$

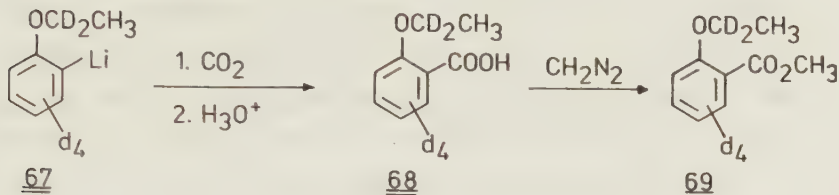
Damit lagen in der Gasmischung etwa 87 % Ethan-d₆ (62) neben 13 % Ethan-d₅ (64) vor.

Die Auswertung der Massenpeaks m/e = 29 und m/e = 30 - und damit der Nachweis von Ethylen-d₁ (63) und Ethylen-d₂ (65) - ist nicht möglich, da Ethan-d₆ (62) ein Bruchstück der Massen m/e = 30, Ethan-d₅ (64) eines der Masse m/e = 29 bildet⁸⁷⁾.

Gaschromatographische Untersuchung der Säurefraktion

Das Reaktionsgemisch der Umsetzung von Phenetol-d₇ (59) mit Ethyl-d₅-lithium (60) wurde mit Kohlendioxid umgesetzt, um die Metallierung des Phenetols-d₇ (59) durch die bei dieser Umsetzung gebildete Carbonsäure 68 zu beweisen. Die sauren Substanzen - Phenol (61, 66) und 2-Ethoxy-1,1-d₂-benzoesäure-d₄ (68) - wurden als Natriumsalze von den Neutralsubstanzen abgetrennt.

Die Säure 68 - nach dem Freisetzen mit verdünnter Schwefelsäure - wurde mit Diazomethan verestert. Sowohl Phenol als auch der Ester 69 konnten gaschromatographisch durch Zumischen der unidentifizierten Substanzen eindeutig nachgewiesen werden.



Ergebnisse

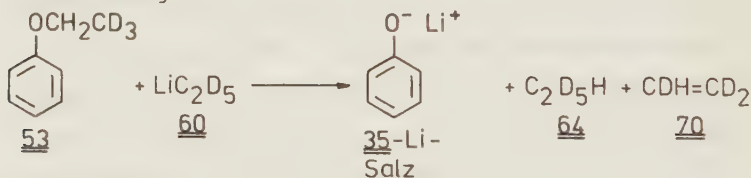
Die - nach Derivatisierung des Metallierungsprodukts - durchgeführte gaschromatographische Analyse der Umsetzungsprodukte von Phenetol- d_7 (59) mit Ethyl- d_5 -lithium (60) bewies die Spaltung des Phenetol- d_7 (59) neben dessen Metallierung. Im Massenspektrum der gasförmigen Reaktionsprodukte wurde eindeutig Ethan- d_5 (64) neben Ethan- d_6 (62) nachgewiesen. Auf Grund der spezifischen Deuterierung des Phenetols konnte Ethan- d_6 (62) sowohl durch Metallierung als auch durch α -Eliminierung gebildet werden. Ethan- d_5 (64) konnte jedoch nur durch eine Spaltung des Phenetols (59) in einer β -Eliminierungsreaktion entstanden sein. Damit wurde die β -Eliminierung bei der Spaltung des Phenetols- d_7 (59) durch Ethyl- d_5 -lithium (60) bewiesen.

2.1.3. Die Umsetzung von Ethyl-2,2,2-d₃-phenyl-ether mit kristallinem Ethyl-d₅-lithium

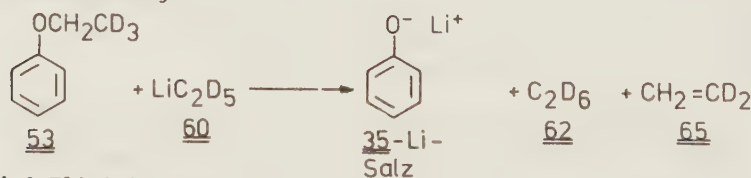
Die bei der Umsetzung von Phenetol-d₃ mit Ethyl-d₅-lithium nach den verschiedenen Spaltungsmechanismen zu erwartenden Reaktionsprodukte sind in Abbildung 10 nochmals zusammengestellt. Die Unterscheidung von α-, β- und o',β-Eliminierung sollte an Hand der Bildung von Ethylen-d₃ (70) bei der α-Eliminierung, von Ethan-d₆ (62) bei der β-Eliminierung und von Phenol-d₁ (71) bei der o',β-Eliminierung möglich sein.

Abbildung 10: Mechanismen der Spaltung von Phenetol-d₃ durch Ethyl-d₅-lithium und zu erwartende Reaktionsprodukte

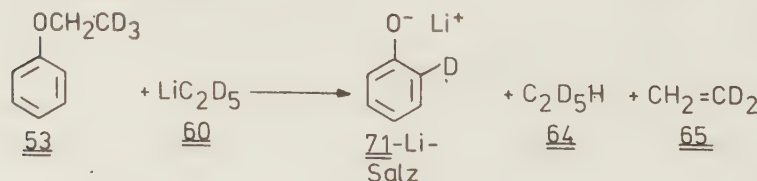
α-Eliminierung



β-Eliminierung



o',β-Eliminierung



Phenetol-d₃ (53) und Ethyl-d₅-lithium (60) wurden ohne Lösungsmittel im Molverhältnis 1 : 1 gemischt und im verschmolzenen Reaktionsgefäß 56 Tage lang bei Raumtemperatur aufbewahrt. Dann wurde das Gefäß geöffnet, die Gasphase massenspektrometrisch analysiert und die Reaktionslösung carboxyliert. Die Säurefraktion wurde von den Neutralsubstanzen abgetrennt, verestert und infrarotspektroskopisch auf Phenol-d₁ (71) untersucht, nachdem Phenol gaschromatographisch nachgewiesen worden war.

Massenspektrometrische Untersuchung der Gasphase

Das Massenspektrum der Gasphase nach der Umsetzung von Phenetol-d₃ (53) mit Ethyl-d₅-lithium (60) wurde nach der im vorigen Abschnitt erläuterten Methode ausgewertet. In Tabelle 6 ist der Ausschnitt des Spektrums von m/e = 2 - 40 dargestellt.

Tabelle 6: Ausschnitt aus dem Massenspektrum der Gasphase nach der Umsetzung von Phenetol-d₃ mit Ethyl-d₅-lithium

Massenzahl	Intensität	Massenzahl	Intensität
m/e	I (mm)	m/e	I (mm)
36	8.7	30	230
35	406.5	29	145.5
34	88	28	195
33	195	27	55
32	715	26	27
31	920	25	26
		24	27

Die Intensität des Massenpeaks m/e = 36 entspricht der auf Grund des ¹³C-Gehaltes von Ethan-d₅ (64) (m/e = 35) erwarteten Intensität des (M + 1)-Signals. Das Vorkommen von Ethan-d₆ (62) ist

damit auszuschließen.

Dem in der Literatur⁸⁷⁾ zitierten Massenspektrum von Ethan-d₅ (64) entnimmt man die Intensitäten der Massenpeaks m/e = 35 (58.0 % B), m/e = 31 (87.5 % B) und m/e = 30 (33.2 % B). Mit dem durch die Auswertungsmethode bedingten Fehler⁸⁶⁾, kann man berechnen, welchen Intensitätsanteil das Bruchstück von Ethan-d₅ (64) an der Intensität des Signals m/e = 31 hat.

$$\frac{C_2D_5H}{I_{31}} = I_{35} \cdot \left(\frac{I_{31}}{I_{35}} \right)_{Lit.} = 406.5 \cdot \frac{87.5}{58.0} = 613.3$$

Die Differenz zur gemessenen Intensität des Massensignals m/e = 31 ($I_{31} = 920$) muß durch Ethylen-d₃ (70) erzeugt worden sein, dessen Vorkommen damit bewiesen ist.

Um das Ethylen-d₂ (65) (m/e = 30) nachzuweisen, muß der Anteil des Bruchstücks m/e = 30 des Ethan-d₅ (64) an der Peakintensität I_{30} berechnet werden.

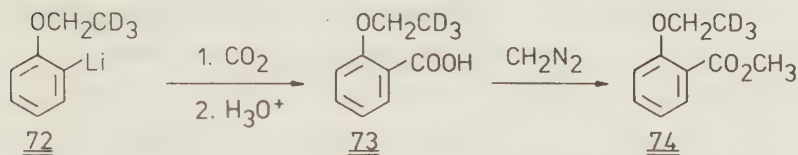
$$\frac{C_2D_5H}{I_{30}} = I_{35} \cdot \left(\frac{I_{30}}{I_{35}} \right)_{Lit.} = 406.5 \cdot \frac{33.2}{58.0} = 232.7$$

Dieser theoretische Wert stimmt - im Rahmen der Meßgenauigkeit - mit der gemessenen Intensität ($I_{30} = 230$) überein. Ethylen-d₂ (65) kann also in der Gasmischung nicht enthalten gewesen sein.

Gaschromatographische Untersuchung der Säurefraktion

In der carboxylierten und - nach Abtrennen der Neutralsubstanzen - veresterten Mischung saurer Substanzen konnten der Me-

thylester 74 und Phenol durch Zumischen der undeuterten Substanzen eindeutig nachgewiesen werden.



Infrarotspektroskopische Untersuchung der Säurefraktion

Mit dem Ziel, Phenol-d₁ (71) an Hand der charakteristischen C-D-Schwingung in der Mischung der sauren Substanzen nachzuweisen, wurde von der gesamten veresterten Säurefraktion ein Infrarotspektrum aufgezeichnet. Es wurden keine Anzeichen für eine aromatische C-D-Schwingung entdeckt. Die drei - im Vergleichsspektrum der undeuterten Mischung nicht enthaltenen - Schwingungen bei $\gamma = 2242, 2130 \text{ und } 2075 \text{ cm}^{-1}$ mußten der deuterten Methylgruppe des Esters 74 zugeordnet werden, da Phenetol-d₃ (53) ebenfalls Absorptionssignale in diesem Bereich zeigt, wenn auch mit anderen Intensitäten.

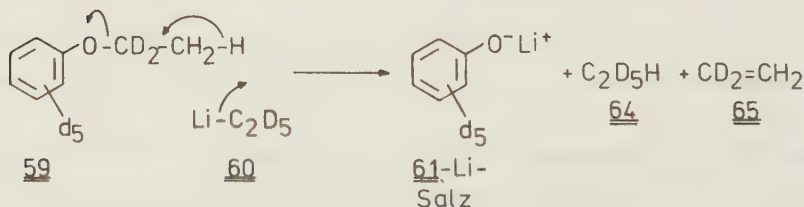
Ergebnisse

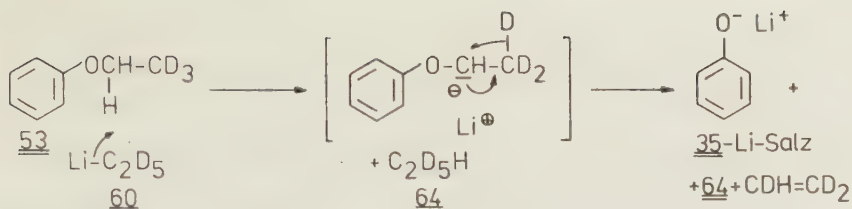
Der gaschromatographische Nachweis von Phenol in der Säurefraktion nach der Umsetzung von Ethyl-2,2,2-d₃-phenyl-ether (53) mit Ethyl-d₅-lithium (60) bewies eindeutig neben der Metallierung des Phenetol-d₃ (53) auch dessen Spaltung. Massenspektrometrisch

wurden die gasförmigen Reaktionsprodukte als Ethan-d₅ (64) und Ethylen-d₃ (70) identifiziert. Ethan-d₆ (62) und Ethylen-d₂ (65) - die Produkte der β- und o',β-Eliminierung - waren in der Gas-mischung innerhalb der Meßgenauigkeit nicht nachweisbar. Damit ist in dem untersuchten System eine Spaltung des Phenetol-d₃ (53) ausschließlich durch α-Eliminierung bewiesen. Dieses Ergebnis wird durch die infrarotspektroskopische Untersuchung der Säurerefraktion bestätigt, die Phenol-d₁ (71) als Komponente - und damit die o',β-Eliminierung - ausschloß.

2.1.4. Diskussion der Ergebnisse

Durch die Umsetzung von in der Ethylgruppe α- und β-deuterierten Phenetolen (59 und 53) mit Ethyl-d₅-lithium (60) und die massenspektrometrische Analyse der dabei gebildeten deuterierten Ethane (62, 64) und Ethylene (63, 65, 70) konnte gezeigt werden, daß α-deuteriertes Phenetol (59) durch Ethyl-d₅-lithium (60) über einen protophilen Angriff der Lithiumverbindung 60 in β-Stellung, β-deuteriertes Phenetol (53) über einen protophilen Angriff in α-Stellung gespalten wird.





Anzeichen für eine inter- oder intramolekulare Spaltung der Phenetole 59 und 53 nach der Metallierung in 2-Stellung des Phenylrings durch eine α - oder β -Eliminierung (o',α bzw. o',β -Eliminierung) konnten nicht nachgewiesen werden. Jedoch hätte eine o',β -Eliminierung bei der Reaktion des Phenetols- d_7 (59) und eine o',α -Eliminierung bei der Spaltung von Phenetol- d_3 (53) nicht erkannt werden können.

Rückschlüsse aus diesen Experimenten auf die Spaltung des un-deutერიerten Phenetols nach einem α - oder einem β -Eliminierungsmechanismus zu ziehen, erscheint problematisch, da der kinetische Isotopeneffekt⁸⁸⁾ im Falle des Phenetols- d_3 (53) die β -Eliminierung, im Falle des Phenetols- d_7 (59) die α -Eliminierung energetisch ungünstiger machte. Da jedoch innerhalb der Meßgenauigkeit - im einen Falle (Phenetol- d_7) nur β -Eliminierung, im anderen Falle (Phenetol- d_3) nur α -Eliminierung nachgewiesen werden konnte, darf man sagen, daß - wenn die Abstraktion eines Protons in α - oder β -Stellung der Ethylgruppe der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Spaltung ist - der Unterschied der Aktivierungsenergien der α - oder β -Eliminierung bei Raumtemperatur geringer ist als der kinetische Isotopeneffekt (falls dieser in α - und β -Stellung der Ethylgruppe als gleich angenommen werden darf).

$$\exp[-(E_a^\alpha - E_a^\beta)/RT] = \frac{k_\alpha}{k_\beta} < \frac{k_H}{k_D} = \exp[-(E_a^H - E_a^D)/RT]$$

Da wegen des komplexen Zusammenhangs des Isotopeneffekts bei Carbanionenreaktionen mit den Reaktionsbedingungen (Temperatur, Konzentration, Lösungsmittel⁴⁴⁾) der Isotopeneffekt hier nicht abgeschätzt werden kann, muß für undeuteriertes Phenetol sowohl eine α - als auch eine β -Eliminierung angenommen werden.

2.2. Die Metallierung von Phenetol mit kristallinem Ethyllithium in Tetrahydrofuran (THF)

Um die Metallierung von Phenetol (34) mit kristallinem Ethyllithium (75) und die Folgereaktionen des dabei gebildeten 2-Ethoxyphenyllithiums (33) zu untersuchen, wurden sechs Metallierungen in THF durchgeführt. Eine Reaktion ("THF 1") wurde nach drei Stunden mit gasförmigem Formaldehyd umgesetzt, eine weitere, "THF 2", nach drei Tagen hydrolysiert. Die anderen Ansätze ("THF 3 bis 6") ließ man über drei Jahre lang stehen. Sie wurden dann mit Deuteriumoxid deuterolysiert.

Die Reaktionslösungen wurden gaschromatographisch und gaschromatographisch-massenspektrometrisch analysiert. Eine Substanz galt als eindeutig identifiziert, wenn sie auf zwei verschiedenen Chromatographiesäulen bei Zumischen einer auf unabhängigem Wege hergestellten Vergleichssubstanz Peakerrhöhung zeigte, oder wenn sie in einer GC-MS-Kombination das gleiche Massenspektrum wie die Vergleichssubstanz lieferte und auf einer weiteren Chromatographiesäule durch Zumischen der authentischen Substanz

nachgewiesen wurde. Zur quantitativen Auswertung wurden die Gaschromatogramme elektronisch integriert und die Konzentration der identifizierten Substanzen nach der "100%-Methode"^{88a)} mit stoffspezifischen Korrekturfaktoren⁸⁹⁾ berechnet. Die Konzentrationsangaben verstehen sich - falls nicht anders angegeben - in Gewichts-Prozent (Gew.-%). Da nicht alle gaschromatographischen Korrekturfaktoren bestimmt wurden, sind in diesen Fällen Flächen-Prozentangaben (Fl.-%) getrennt ausgewiesen.

Die Deuteriuminkorporation wurde massenspektrometrisch nachgewiesen, der Deuterierungsgrad nach der "Subtraktions-Methode"^{86b)} bestimmt.

Die Konzentrationsverhältnisse, die Reaktionstemperatur und die Aufarbeitungsmethode der Reaktionsansätze "THF 1" bis "THF 6" sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7: Reaktionsbedingungen bei den Metallierungsreaktionen von Phenetol (34) mit kristallinem Ethyllithium (75) in THF

Probenbezeichnung	THF 1	THF 2	THF 3	THF 4	THF 5	THF 6
Ethyllithium (mMol)	15.6	5.6	2.1	2.9	2.9	5.7
Phenetol (mMol)	15.8	15.8	4.2	4.2	4.2	5.7
THF (ml)	5	10	10	10	10	10
Konzentration R-Li (mMol/ ml THF)	3.1	0.56	0.21	0.29	0.29	0.57
Ethyllithium/ Phenetol	1 : 1	1 : 2.8	1 : 2	1 : 1.5	1 : 1.5	1 : 1
Reaktionstemperatur (°C)	20	80	20	-18 ^{a)}	20	+100 ^{a)}

Tabelle 7: Fortsetzung

Probenbezeichnung	THF 1	THF 2	THF 3	THF 4	THF 5	THF 6
Aufgearbeitet mit	CH ₂ O	H ₂ O	D ₂ O	D ₂ O	D ₂ O	D ₂ O

a) nach 4 Monaten 20° C.

2.2.1. Ergebnisse

In Tabelle 8 sind die nach dem Aufarbeiten gefundenen Reaktionsprodukte zusammengestellt. Die angegebenen Konzentrationen verstehen sich in Gewichts-Prozent. Die letzte aufgeführte Ziffer der Werte ist wegen des Analysenfehlers unsicher. Eine "0" bedeutet, daß die Substanz nicht nachweisbar war. Obwohl mit Deuteriumoxid versetzt, ließ sich in den Massenspektren der Proben "THF 3 bis 6" kein Deuterium nachweisen. Daraus kann man schließen, daß sich die metallorganischen Verbindungen innerhalb von drei Jahren vollständig zersetzt hatten.

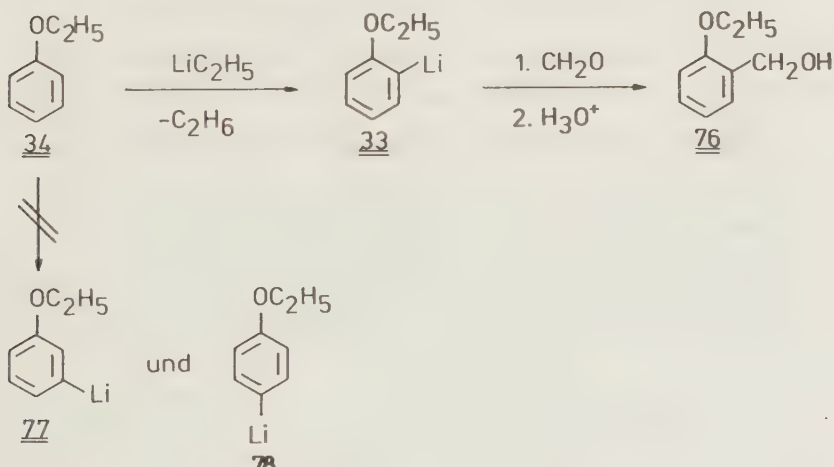
Tabelle 8: Zusammensetzung der Reaktionsprodukte in Gew.-% nach der Metallierung von Phenetol (34) in THF

Probenbezeichnung	THF 1 ^{a)}	THF 2 ^{b)}	THF 3 ^{c)}	THF 4	THF 5	THF 6
Phenetol	43.86	22.32	96.82	99.60	99.05	98.19
Ethylphenetol	0.45	7.50	0.60	0.21	0.13	0.84
sec-Butylphenetol	0.09	1.01	0	0	0	0.04
n-Butylphenetol	0	0	0	0	0	0
Phenol	0.45	46.97	0.45	0.15	0.65	0.52
2-Ethoxyphenol	0	0	0.83	0	0	0
2-Ethoxybiphenyl	1.36	22.20	0.17	0.04	0.17	0.40

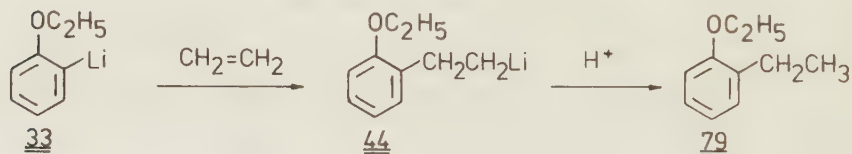
- a) Hauptprodukt war hier mit 58.80 Gew.-% 2-Ethoxy-benzylal-
kohol; die Probe enthielt Spuren einer weiteren Substanz,
vermutlich 2-(2-Ethoxyphenyl)-propanol (83).
- b) Die Probe wurde zur Analyse sehr stark eingengt.
- c) Die Probe enthielt 1.14 Fl.-% einer nicht identifizierten
Substanz, nach dem Massenspektrum vermutlich ein (2-Ethoxy-
phenyl)-buten. 2-(2-Ethoxyphenyl)-2-buten konnte allerdings
durch ein authentisches Massenspektrum ausgeschlossen werden.

2.2.2. Diskussion

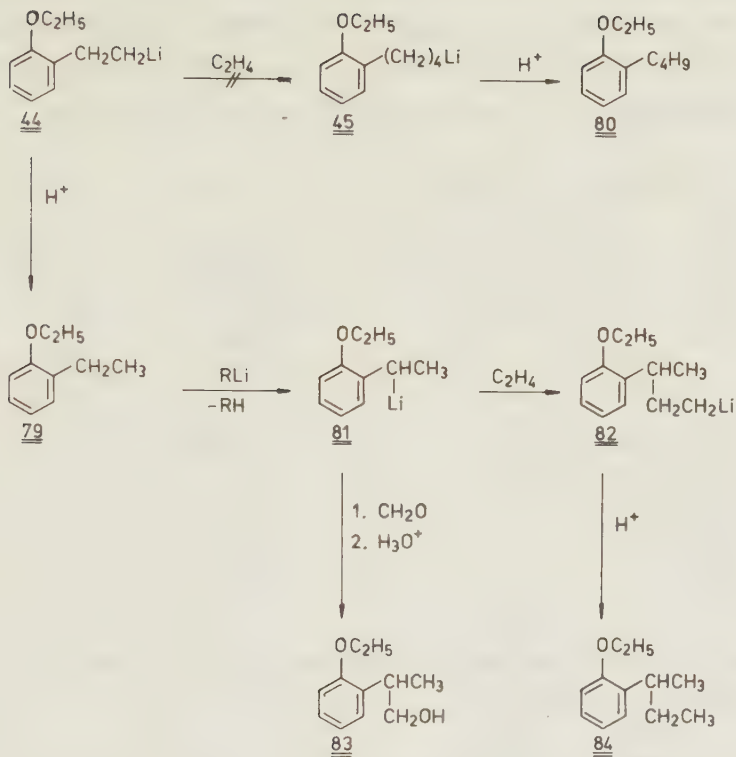
Die Probe "THF 1" wurde nach drei Stunden mit thermisch depoly-
merisiertem Formaldehyd behandelt, um das Ausmaß der Metallie-
rung festzustellen. Es entstand dabei 2-Ethoxy-benzylalkohol (76)
zu 58.80 Gew.-% aus 2-Ethoxyphenyllithium (33). Die Reaktions-
produkte der Metallierung in 3- und 4-Stellung (77) und (78)
konnten im Gegensatz zu Carboxylierungsergebnissen in der Lite-
ratur⁵⁴⁾ nicht nachgewiesen werden.



In allen Proben wurde Ethylphenetol (2-Ethoxy-ethylbenzol) (79) gefunden. Es entsteht aus 2-Ethoxyphenyllithium (33) durch Einschleiben von Ethylen (12) in die Kohlenstoff-Lithium-Bindung (vgl. Kap. 1.3.3.). Das dabei entstehende 2-(2-Ethoxyphenyl)-ethylolithium (44) greift anschließend protophil das Lösungsmittel oder noch nicht metalliertes Phenetol (34) an.



Überraschenderweise wurde in keiner der Proben n-Butylphenetol (1-(2-Ethoxyphenyl)-butan) (80) gefunden, das aus 44 durch Einschlebung einer weiteren Molekel Ethylen entstehen könnte. Das einzige nachweisbare Einlagerungsprodukt zweier Moleküle Ethylen war das sec-Butylphenetol (2-(2-Ethoxyphenyl)-butan) (84). Dieses konnte nur über eine vor der Einschlebung der zweiten Molekel Ethylen stattfindende intermolekulare Ummetallierung der Lithiumverbindung 44 zu 1-(2-Ethoxyphenyl)-ethylolithium (81) entstehen, da eine intramolekulare 1,2-Protonverschiebung bei Carbanionen stereoelektronisch nicht möglich ist. Diese Metallierung war auch mit 2-Ethoxyphenyllithium (33) möglich, da die gebildete benzyllische Lithiumverbindung 81 stabiler sein sollte als 33. Das geht aus Metallierungsreaktionen von 2-Kresylmethylether hervor, die in der Literatur berichtet sind^{77a}).

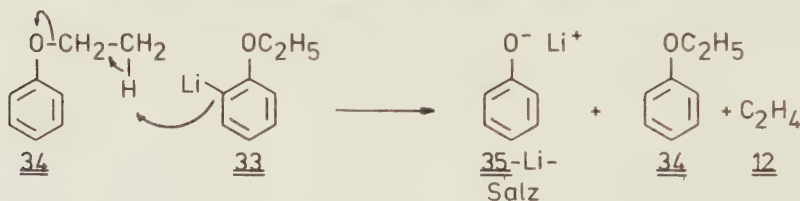


Die primäre Lithiumverbindung 82 metalliert - wie 44 - neben THF sicher auch Phenetol.

Die in Proben "THF 1" in Spuren enthaltene Substanz (Anm. a), Tab. 8) zeigte ein Massenspektrum, das mit 2-(2-Ethoxyphenyl)-propanol (83) vereinbar ist. Das Lithiumsalz dieses Alkohols dürfte beim Aufarbeiten aus 81 mit Formaldehyd entstanden sein.

Die Bildung von Phenol (35) durch α - oder β -Eliminierung aus Phenetol (34) mit Ethyllithium (75) wurde in Kapitel 2.1. nach-

gewiesen. In den länger aufbewahrten Proben "THF 3 - 6" wäre auch eine Bildung durch inter- oder intramolekulare α - oder β -Eliminierung des 2-Ethoxyphenyllithium (33) denkbar. Eine Unterscheidung der Mechanismen ist jedoch nicht möglich.

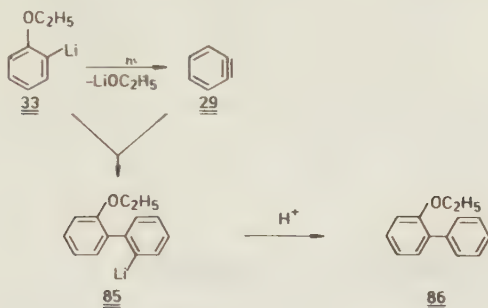


Für die Entstehung von 2-Ethoxybiphenyl (86) sind drei unterschiedliche Wege denkbar:

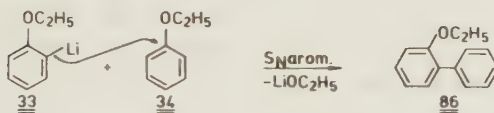
1. die Addition von 33 an Dehydrobenzol (29), die für die Photoreaktion diskutiert wird⁷⁸⁾ (vgl. Kapitel 1.4.1.);
2. die nukleophile aromatische Substitution der Ethoxygruppe des Phenetols (34) durch 33, die von Schaller⁷⁹⁾ für die thermische Reaktion postuliert wurde;
3. die Kondensation zweier Moleküle 33 zu 2-Ethoxy-2'-lithio-biphenyl (85) unter Austritt von Lithiummethanolat.

Auf Grund der hier gewonnenen Erkenntnisse läßt sich noch keine Unterscheidung der Mechanismen treffen.

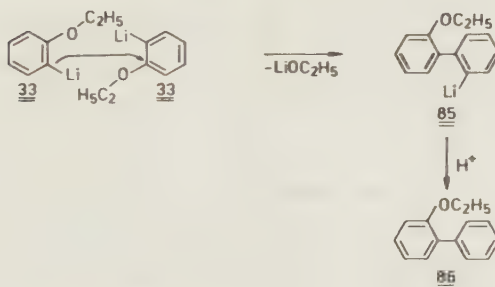
1. Dehydrobenzol - Mechanismus 78):



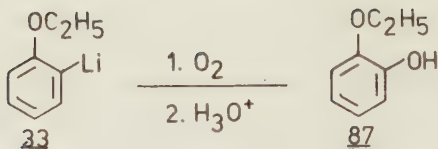
2. Substitutions - Mechanismus 79):



3. Kondensations - Mechanismus:



2-Ethoxyphenol (87) wurde oft in Ansätzen gefunden, die lange Zeit reagiert hatten oder die während der Reaktionszeit - zur Probenentnahme - geöffnet worden waren (vgl. folgende Kapitel). Es entstand wahrscheinlich durch Luftoxidation von 2-Ethoxyphenyllithium (33). Bei den hier betrachteten Ansätzen ließ sich 87 nur in "THF 3" nachweisen.



2.2.3. Zusammenfassung der Ergebnisse

Durch Metallierungsreaktionen von Phenetol (34) mit kristallinem Ethyllithium (75) in THF konnte gezeigt werden, daß das Metallierungsprodukt 2-Ethoxyphenyllithium (33) mit in der Lösung durch THF-Zersetzung und Phenetol-Spaltung enthaltenem Ethylen (12) unter Einschlebung in die Kohlenstoff-Lithium-Bindung zu 2-(2-Ethoxyphenyl)-ethyllithium (44) reagiert. Die Addition einer zweiten Ethylenmolekel erfolgte erst nach einer intermolekularen Ummetallierung von 44 zu 1-(2-Ethoxyphenyl)-ethyllithium (81).

Die Ausbeute an 2-Ethoxy-benzylalkohol (76) in Probe "THF 1" zeigte, daß bereits nach drei Stunden über 50 % des Phenetols (34) metalliert waren. Man konnte daher annehmen, daß Ethyllithium (75) bei allen anderen Ansätzen zunächst nahezu vollständig durch die Metallierung von Phenetol (34) verbraucht wurde. Hauptreaktion des dabei entstehenden 2-Ethoxyphenyllithiums (33) mußte die Zersetzung des THF unter Rückbilden von Phenetol (34) gewesen sein. Der Anteil der anderen Reaktionen, unter Bildung von Ethylphenetol (79), Phenol (35) und 2-Ethoxybiphenyl (86), blieb - außer in der konzentriertesten Probe "THF 1" - jeweils unter einem Prozent.

Der scheinbar erhöhte Anteil an Nebenprodukten in Probe "THF 2" (Tab. 8) ist auf das starke Einengen der Reaktionslösung vor der Analyse zurückzuführen.

Da die Proben trotz aller Vorsichtsmaßnahmen verschieden stark eingengt wurden, waren die absoluten Konzentrationen der Reaktionsprodukte nicht vergleichbar.

2.3. Die Metallierung von Phenetol mit kristallinem Ethyllithium in Octadeuterio-tetrahydrofuran (THF-d₈)

Um die Hauptreaktion des 2-Ethoxyphenyllithiums (33) - die Reaktion mit dem Lösungsmittel unter Rückbildung von Phenetol (34) - zu verlangsamen, wurde eine Metallierung von Phenetol (34) mit kristallinem Ethyllithium (75) in THF-d₈ durchgeführt ("THF 7"). Dabei wurde ein Überschuß an Ethyllithium (75) eingesetzt, um die Metallierung sicher quantitativ ablaufen zu lassen. Das überschüssige Ethyllithium (75) sollte THF-d₈ zersetzen und so zusätzliches Tetradeuterioäthylen (Ethylen-d₄) (38) freisetzen, das in die Kohlenstoff-Lithium-Bindung des 2-Ethoxyphenyllithiums (33) eingeschoben werden konnte.

Darüber hinaus sollte sich die Reaktion von 33 mit dem Lösungsmittel durch Deuteriuminkorporation im zurückerhaltenen Phenetol (34) zu erkennen geben.

2.3.1. Ergebnisse

Der Ansatz enthielt Phenetol (34) und Ethyllithium (75) im Molverhältnis 1 : 1.83, bei einer Konzentration von 2.05 mmol 75 im Milliliter THF-d₈. Nach etwa 2 1/2 Jahren bei Raumtemperatur

Tabelle 9: Konzentration und Deuterierungsgrade der Reaktionsprodukte der Metallierung von Phenetol mit kristallinem Ethyllithium in THF-d₈

Substanz	Konzentration Gew.-%	Deuterierungsgrad %									
		d ₀	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄	d ₅	d ₆	d ₇	d ₈	d ₉
Phenetol	38.73	43	45	12							
Ethylphenetol	8.06	6	4	0.5	4	48	33	5			
sec-Butylphenetol	2.36	25	16	4	7	31	17				
n-Butylphenetol	1.39	4	4	2	3	22	15	3	5	27	15
Hexylphenetol a)	1.66	nicht ausgewertet									
Octylphenetol a)	4.62	nicht ausgewertet									
Phenol	25.14	59	35	6							
2-Ethoxybiphenyl	13.53	47	37	16							
2'-Ethyl-2-Ethoxy- biphenyl	4.51	6	3	3	3	44	36	5			

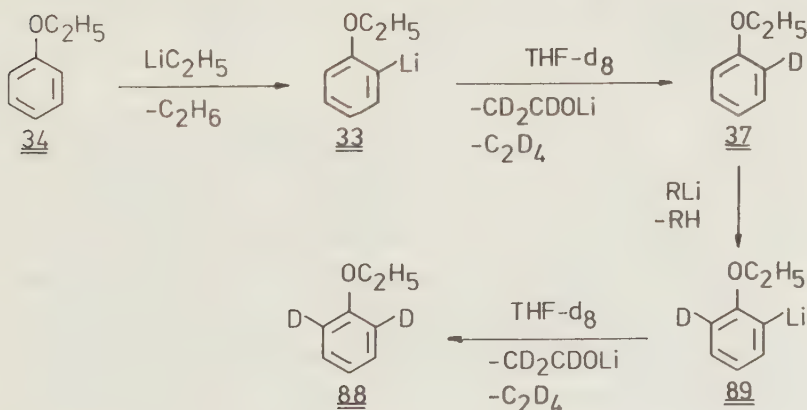
a) GC-MS-Spektrum zeigt verschiedene deuterierte Isomere, deren Konzentrationen und Deuterierungsgrade nicht ausgewertet werden konnten, da die Vergleichsubstanzen nicht synthetisiert wurden.

wurde hydrolysiert. Tabelle 9 zeigt die Konzentrationen der nachgewiesenen Produkte in Gewichts-Prozent und den Isotopen-gehalt der einzelnen Substanzen in Prozent. Die Auswertung der elektronisch integrierten Gaschromatogramme und der Massenspektren erfolgte wie in Kapitel 2.2. beschrieben.

2.3.2. Diskussion

2.3.2.1. Die Bildung der deuterierten Phenetole

Die Zersetzung von THF-d₈ durch 2-Ethoxyphenyllithium (33) führt zur Bildung von Phenetol-d₁ (37), das erneut metalliert werden konnte zu 3-Deuterio-2-ethoxyphenyllithium (89). Dessen deuterio-philer Angriff am THF-d₈ lieferte schließlich Phenetol-d₂ (88). Als metallierendes Agens kam natürlich in erster Linie überschüssiges Ethyllithium (75) in Frage. Jedoch zeigten weitere Untersuchungen (s. Kap. 2.4.4.), daß auch 33 an der Metallierung von Phenetol beteiligt ist. Es ist weiter anzunehmen, daß die durch



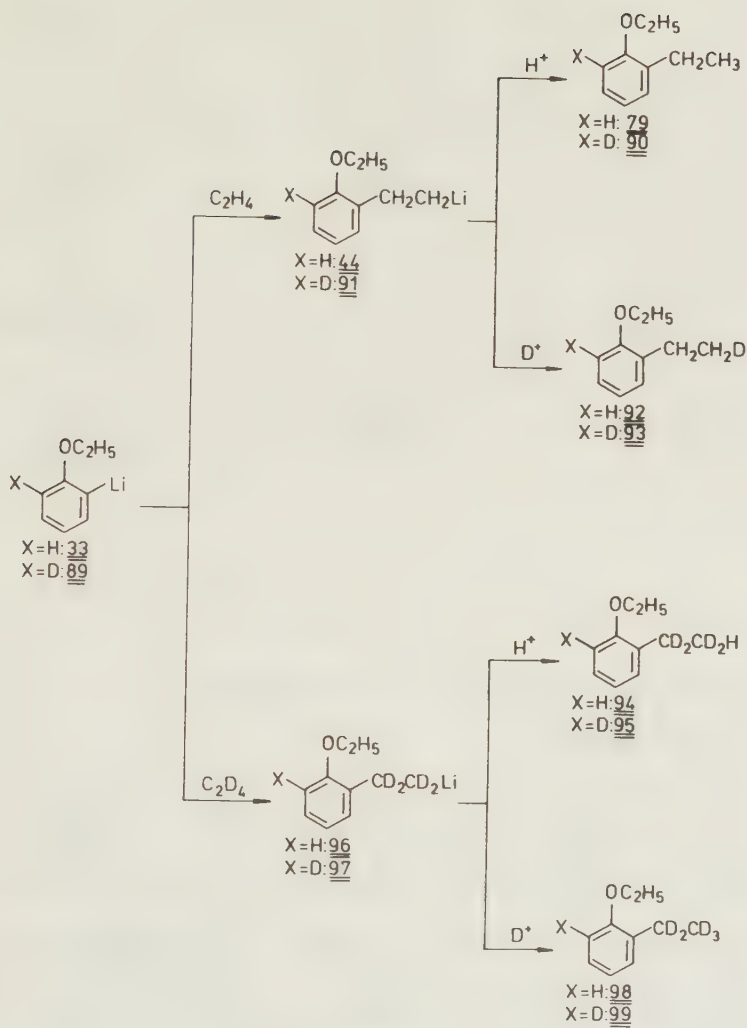
R = Ethyl-, 2-Ethoxyphenyl-, etc.

Ethyleneinschiebung entstandenen primären Lithiumverbindungen 44, 45, 82 und ihre deuterierten Analoga ebenfalls 34 metallierten.

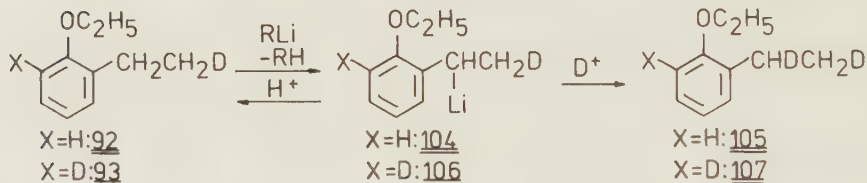
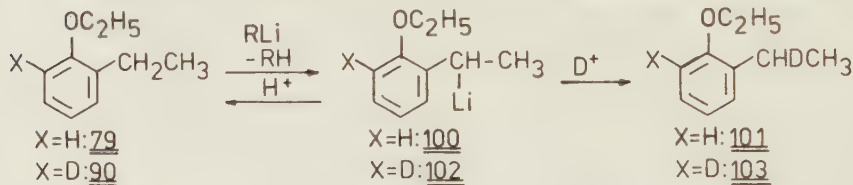
2.3.2.2. Die Bildung der deuterierten Ethylphenetole-d_n

Wie bereits in den vorigen Kapiteln erwähnt, lagert sich Ethylen in die Kohlenstoff-Lithium-Bindung von 2-Ethoxyphenyllithium (33) ein. Dabei entsteht 2-(2-Ethoxyphenyl)-ethylolithium (44). In den hier besprochenen Reaktionslösung war neben Ethylen (12) aus der Phenetol-Spaltung, auch Ethylen-d₄ (38) aus der Zersetzungreaktion des THF-d₈ vorhanden (vgl. Kap. 1.2.). Außerdem lag neben 2-Ethoxyphenyllithium (33) noch 2-Ethoxyphenyl-d₁-lithium (89) vor. Beide Verbindungen (33 und 89) konnten sowohl Ethylen als auch Ethylen-d₄ einlagern. Die so entstandenen vier Lithiumverbindungen 44, 91, 96 und 97 waren nun in der Lage, protophil mit Phenetol (34) oder deuteriophil mit THF-d₈ zu reagieren. Für die Entstehung der acht Ethylphenetole-d_n 79, 90, 92, 93, 94, 95, 98, 99, mit n = 0, 1, 2, 4, 5 und 6 ergab sich also folgendes Reaktionsschema (S. 53).

Wie bereits im vorigen Kapitel aus dem Auftreten von sec-Butylphenetol (84) und aus Literaturergebnissen^{77a)} geschlossen, können die Ethylphenetole-d₀₋₂ 79, 90, 92, 93 in Benzylstellung erneut metalliert werden. Die Metallierung der in Benzylstellung deuterierten Spezies 94, 95, 98, 99 (n = 4 - 6) darf an dieser Stelle wegen des kinetischen Isotopeneffekts ausgeschlossen werden (vgl. hierzu: 44, 90).



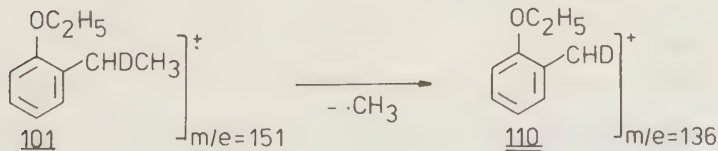
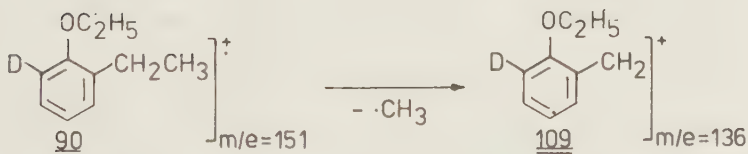
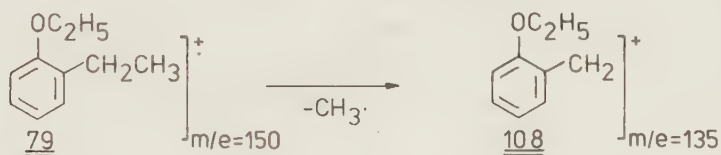
Jedes der vier verschieden deuterierten 1-(2-Ethoxyphenyl)-ethylolithium-Moleküle 100, 102, 104 und 106 konnte wiederum protophil oder deuteriophil reagieren. So ergaben sich weitere vier zu unterscheidende Ethylphenetole-d_n (101, 103, 105, 107).



Abschätzung der relativen Mengen der deuterierten Ethylphenetole-d_n

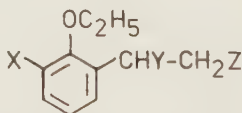
Während die Abschätzung der relativen Mengen der Ethylphenetole-d_n mit verschiedener Anzahl Deuteriumatomen leicht nach der Subtraktionsmethode^{86b)} aus den Molekülpeaks gelang, mußte zur Unterscheidung der mit gleicher Anzahl, aber an verschiedenen Stellen deuterierten Verbindungen der Isotopengehalt der Bruchstücke ausgewertet werden. Hierbei ergibt sich die Schwierigkeit, daß der Zerfallsweg des Ethylphenetols (79) nicht untersucht ist.

Es läßt sich daher nicht abschätzen, welche Bruchstücke durch eine McLafferty-Umlagerung entstehen und in ihrer Bildungswahrscheinlichkeit durch den Isotopeneffekt beeinflusst werden⁹¹⁾. Jedoch zeigt das Massenspektrum von Ethylphenetol (79) einen starken M-15-Peak, der wahrscheinlich durch die Abspaltung eines Methylradikals aus dem Molekülion entsteht. Es darf angenommen werden, daß die Bildung dieses Bruchstücks nicht oder nur wenig^{86c)} durch den Isotopeneffekt des Deuteriums beeinflusst wird. Das Bruchstück 108 soll daher zur Abschätzung der relativen Mengen der an verschiedenen Stellen deuterierten Ethylphenetole benutzt werden. Es ist allerdings verständlich, daß z. B. die Ethylphenetole 91 und 101, die beide Bruchstücke der gleichen Masse bilden (109, 110), mit dieser Auswertung nicht unterschieden werden können.



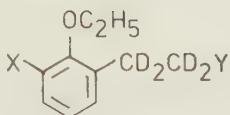
In Tabelle 10 sind für die verschiedenen deuterierten Ethylphenetole- d_{0-6} die Massen der Molekülonen M^+ und der Bruchstücke angegeben. Die nächste Tabelle (Tab. 11) zeigt die Massen der Molekülonen geordnet nach den Massen der zu erwartenden Bruchstücke. Die beiden Massenregionen für M^+ und das Bruchstück $(M\text{-Methyl-}d_n)^+$ des von der vorliegenden Mischung deuterierter Ethylphenetole erhaltenen Massenspektrums sind in der Tabelle 12 mit den absoluten Höhen der Signale (in mm) und den korrigierten Intensitäten I der Massenpeaks angegeben. Zur Korrektur wurde das Verhältnis $M:(M+1)$ des authentischen Vergleichspektrums verwendet^{86d}).

Tabelle 10: Massen der Molekülonen M^+ und der Bruchstücke $(M\text{-Methyl-}d_n)^+$ aller in der Mischung möglichen Ethylphenetole- d_n



Substanz	X	Y	Z	Deut.-grad	Molekülon	Bruchstück
				n	M^+	$(M\text{-Methyl-}d_n)^+$
<u>79</u>	H	H	H	0	150	135
<u>90</u>	D	H	H	1	151	136
<u>101</u>	H	D	H	1	151	136
<u>92</u>	H	H	D	1	151	135
<u>103</u>	D	D	H	2	152	136
<u>105</u>	H	D	D	2	152	136
<u>93</u>	D	H	D	2	152	137
<u>107</u>	D	D	D	3	153	137

Tabelle 10: (Fortsetzung)



Substanz	X	Y	Deut.-grad n	Molekülion M. ⁺	Bruchstück (M-Methyl-d _n) ⁺
<u>94</u>	H	H	4	154	137
<u>95</u>	D	H	5	155	138
<u>98</u>	H	D	5	155	137
<u>99</u>	D	D	6	156	138

Tabelle 11: Molekülionen der deuterierten Ethylphenetole
geordnet nach Bruchstücken, die sie erzeugen

Bruchstück	Molekülion	Struktur	Bruchstück	Molekülion	Struktur
135	150	<u>79</u>	137	152	<u>93</u>
	151	<u>92</u>		153	<u>107</u>
136	151	<u>90</u>		154	<u>94</u>
	151	<u>101</u>		155	<u>98</u>
	152	<u>103</u>	138	155	<u>95</u>
	152	<u>105</u>		156	<u>99</u>

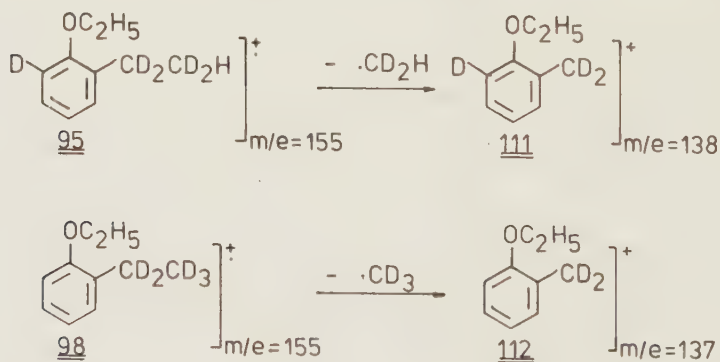
Tabelle 12: Ausschnitte der Molekülionen und der Bruchstücke
(M-Methyl-d_n)⁺ aus dem Massenspektrum deuterierter
Ethylphenetole-d_n

Molekülion M. ⁺			Bruchstück (M-Methyl-d _n) ⁺		
m/e	Höhe (mm)	Intensität	m/e	Höhe (mm)	Intensität
150	26	26	135	16	16
151	23	20	136	14	12

Tabelle 12: (Fortsetzung)

Molekulation M^+			Bruchstück $(M\text{-Methyl-}d_n)^+$		
m/e	Höhe (mm)	Intensität	m/e	Höhe (mm)	Intensität
152	8	6	137	135	133.5
153	17.5	17	138	88	71.5
154	240	238	139	14	5
155	180	153	140	4	3.5
156	37	20			
157	5	2.5			

Mit dem aus dem authentischen Ethylphenetol-Spektrum entnommenen Verhältnis $I_{M^+} / I_{(M\text{-Methyl})^+} = 1 : 0.45$ ließen sich nun die relativen Konzentrationen der mit gleicher Anzahl, aber an verschiedenen Stellen mit Deuterium substituierten Ethylphenetole- d_n berechnen. Dies sei am Beispiel der Strukturen 95 und 98 demonstriert.



Die Intensität des Bruchstück-Massenpeaks $m/e = 138$ setzt sich zusammen aus den Intensitäten der Bruchstückionen, die aus den Strukturen 95 und 99 gebildet wurden (vgl. Tab. 11):

$$I_{138} = I_{138}^{\underline{95}} + I_{138}^{\underline{99}}$$

Da 99 allein den Molekülionenpeak $m/e = 156$ erzeugt, kann man mit dem aus dem authentischen Spektrum entnommenen Verhältnis $I_{M.}^+ / I_{(M-Methyl)}^+$ den Anteil der Struktur 99 am Bruchstücksignal $m/e = 138$ berechnen:

$$I_{138}^{\underline{99}} = I_{156} \cdot 0.45 = 20 \cdot 0.45 = 9$$

Damit kennt man auch den Intensitätsanteil am Signal $m/e = 138$, der von der Struktur 95 erzeugt wird:

$$I_{138}^{\underline{95}} = I_{138} - I_{138}^{\underline{99}} = 71.5 - 9 = 62.5$$

Durch Zurückrechnen bestimmt man den Anteil, den die Struktur 95 am Molekülionenpeak $M.^\dagger = 155$ erzeugt:

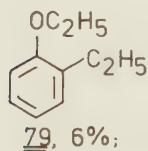
$$I_{155}^{\underline{95}} = I_{138}^{\underline{95}} : 0.45 = 62.5 : 0.45 = 138.9$$

Und da nur die beiden Strukturen 95 und 98 den Molekülionenpeak $m/e = 155$ erzeugen, ist damit auch der Anteil an der Intensität bekannt, der von 98 stammt:

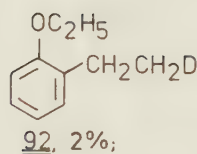
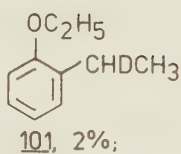
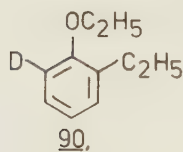
$$I_{155}^{\underline{98}} = I_{155}^{\underline{95}} - I_{155} = 153 - 138.9 = 14.1$$

Die Struktur 95 war also zu ca. 90 %, die Struktur 98 zu etwa 10 % an der Bildung des Molekülionensignals $m/e = 155$ beteiligt. Durch Fortrechnen erhält man das auf der folgenden Seite dargestellte Ergebnis. Aus den eingangs erwähnten Gründen lassen sich die Anteile der Strukturen 93, 103 und 105 am Signal $m/e = 152$

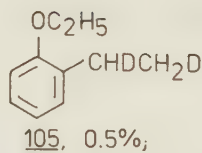
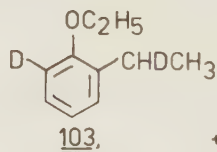
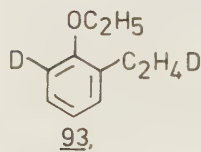
m/e= 150:



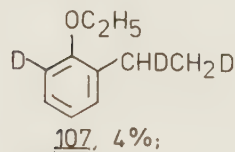
m/e= 151:



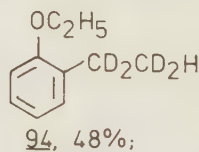
m/e= 152:



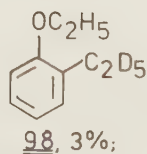
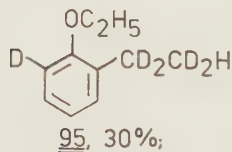
m/e= 153:



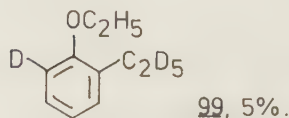
m/e= 154:



m/e= 155:



m/e= 156:

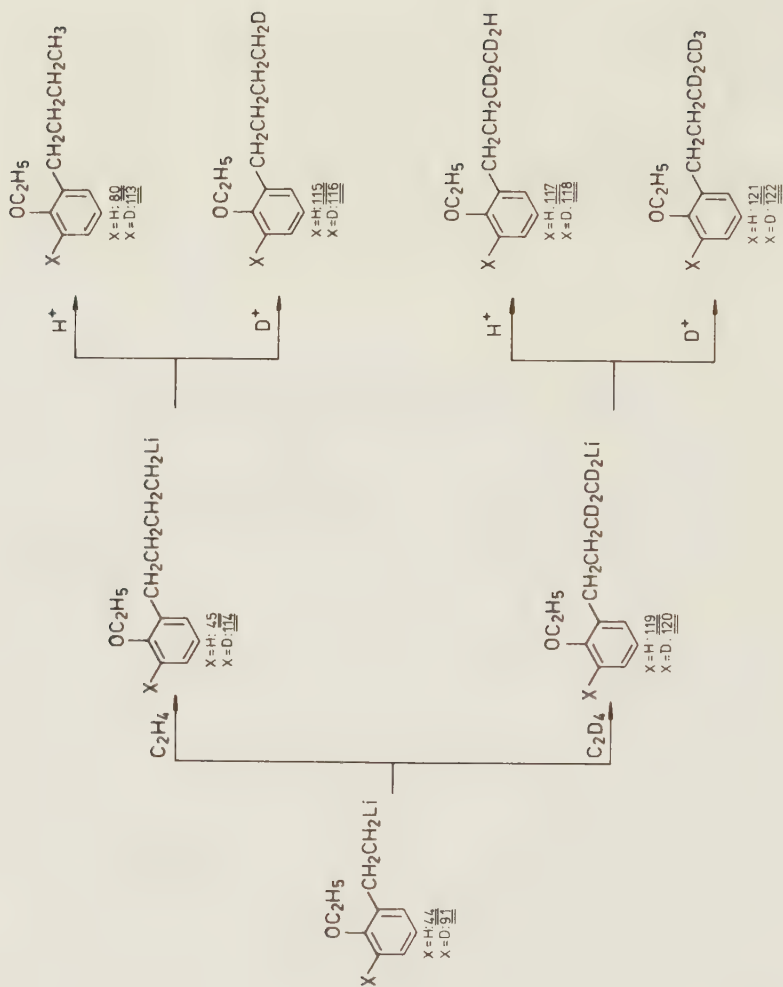


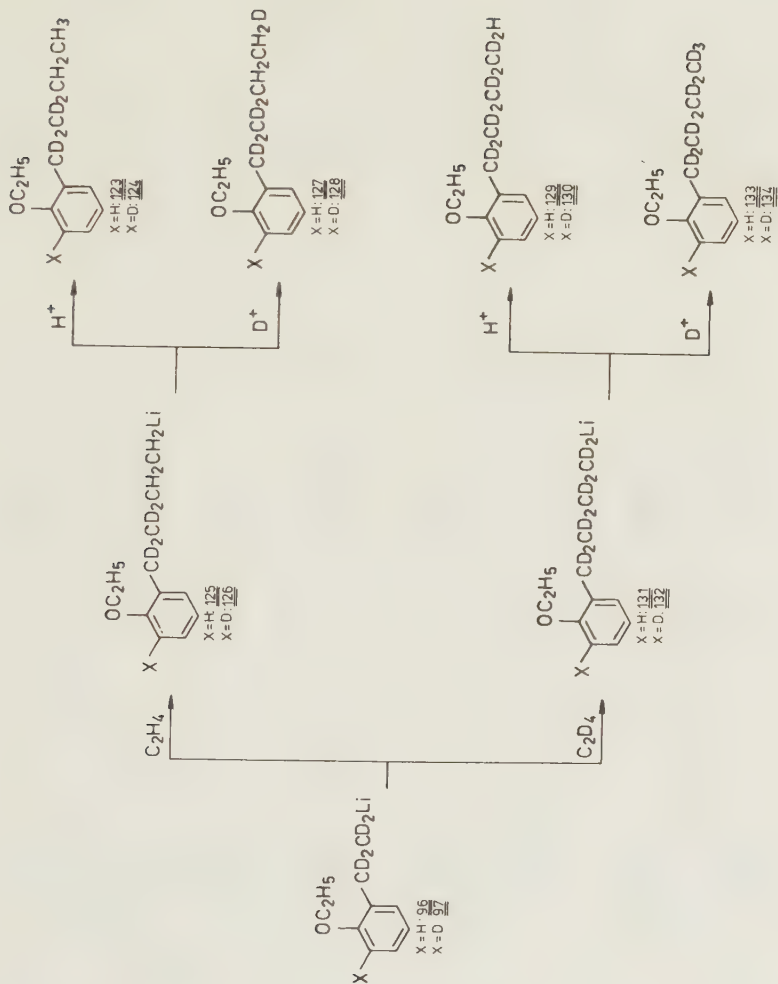
und die der Verbindungen 90 und 101 am Molekülpeak $m/e = 151$ nicht berechnen.

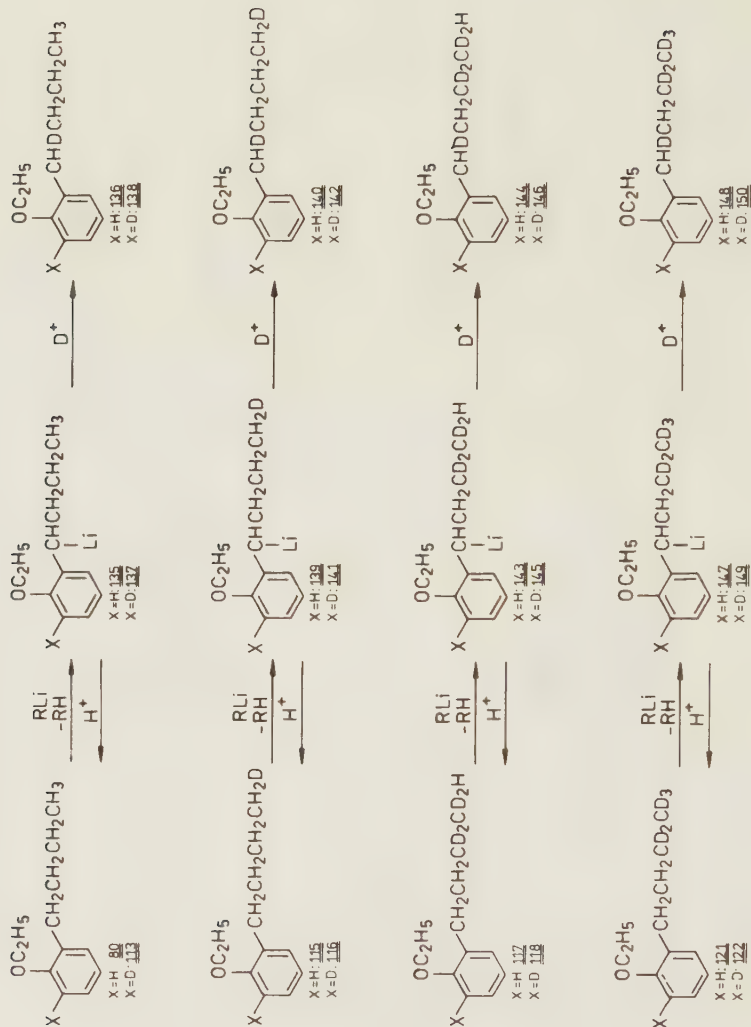
Es fällt auf, daß die in β -Stellung protonierten Verbindungen 94 und 95 eine wesentlich höhere Konzentration aufweisen als die entsprechenden in β -Stellung deuterierten (98, 99). Die durch Ethylen und Ethylen- d_4 -Einlagerung aus 33, 89 entstandenen Lithiumverbindungen 44, 91 und 96, 97 hatten also in deutlich höherem Maße Phenetol (34) metalliert - oder gespalten - als THF- d_8 zersetzt.

2.3.2.3. Die Bildung der deuterierten n-Butylphenetole

Während bei der Metallierung von Phenetol (34) mit Ethyllithium (75) in undeuteriertem THF n-Butylphenetol (80) nicht nachgewiesen wurde, war es bei der hier besprochenen Metallierungsreaktion in THF- d_8 entstanden (vgl. Tab. 9). Wie bereits in Kapitel 2.2.2. erläutert, entstünde n-Butylphenetol (80) durch Einlagerung von Ethylen in 2-(2-Ethoxyphenyl)-ethyllithium (44) und nachfolgende Protonierung durch das Lösungsmittel oder Phenetol. In der hier zu besprechenden Reaktionslösung kamen die durch Ethylen- oder Ethylen- d_4 -Einlagerung entstandenen Lithiumverbindungen 44, 91, 96 und 97 für eine weitere Einschiebung von Ethylen oder Ethylen- d_4 in Betracht. Die dann entstandenen acht Lithiumverbindungen 45, 114, 119, 120, 125, 126, 131 und 132 konnten entweder Phenetol (oder Ethylphenetol (79)) metallieren oder THF- d_8 zersetzen und so Lithium gegen Wasserstoff oder Deuterium austauschen. Es entstehen dabei 16 verschieden deuterierte n-Butylphenetole. Weitere acht bilden sich, wenn die n-Butylphe-







netole 80, 113, 115, 116, 117, 118, 121 und 122 in Benzylstellung metalliert werden und diese Lithiumverbindungen (135, 137, 139, 141, 143, 145, 147, 149) THF-d₈ deuterophil angreifen. Es ergeben sich die Reaktionsschemata S.62 - 64. Bereits bei der erneuten Metallierung der Ethylphenetole war die Möglichkeit außer acht gelassen worden, daß in Benzylstellung deuterierte Verbindungen metalliert werden konnten. Auch hier gilt das Argument, daß der Isotopeneffekt des Deuteriums dies weitgehend verhindert; die so entstehenden deuterierten n-Butylphenetole wurden daher nicht berücksichtigt.

Abschätzung der relativen Mengen deuterierter n-Butylphenetole

Das authentische Massenspektrum von auf unabhängigem Wege hergestelltem n-Butylphenetol (80) weist einen starken (M-43)-Peak auf, der wahrscheinlich durch die Abspaltung eines Propylradikals aus dem Molekülion ($m/e = 178$) entsteht. Es findet damit eine andere Fragmentierung statt als bei n-Butylbenzol⁹¹). Unter den für die Auswertung der relativen Mengen der Ethylphenetole-d_n (Kap. 2.3.2.2.) gemachten Voraussetzungen sollte also auch hier eine Auswertung des Massenspektrums der Mischung verschieden deuterierter n-Butylphenetole-d_n bezüglich der mit gleicher Anzahl, aber an verschiedenen Stellen deuterierten Spezies möglich sein. Aus der Zusammenstellung der nach erzeugten Bruchstücken geordneten Molekülionen (Tabelle 13) erkennt man jedoch, daß eine detaillierte Auswertung nicht möglich ist, da zu viele verschiedene Molekülionen Bruchstücke der gleichen Masse m/e liefern. Es soll nur eine Wichtung der Reihenfolge der Ethylen (12)- und Ethylen-d₄ (38)-Einlagerung versucht werden.

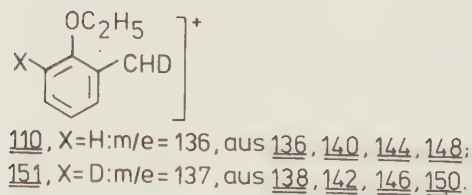
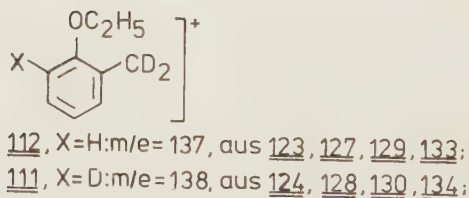
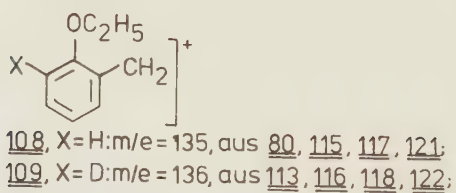
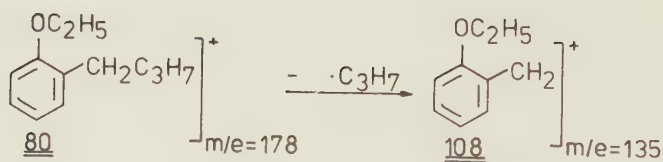


Tabelle 13: Molekülionen M^+ der deuterierten n-Butylphenetole- d_n
geordnet nach zu erwartenden Bruchstücken
(M-Propyl- d_n)⁺

Bruchstück	Molekülion	Struktur	C ₂ D ₄ -Gruppe als		
m/e	m/e		1.	2.	
Einschiebung					
135 (<u>108</u>)	178	<u>80</u>	-	-	
	179	<u>115</u>	-	-	
	182	<u>117</u>	-	+	
	183	<u>121</u>	-	+	
136 (<u>109</u>)	179	<u>113</u>	-	-	
	180	<u>116</u>	-	-	
	183	<u>118</u>	-	+	
	184	<u>122</u>	-	+	
	(<u>110</u>)	179	<u>136</u>	-	-
	180	<u>140</u>	-	-	
	183	<u>144</u>	-	+	
	184	<u>148</u>	-	+	
137 (<u>112</u>)	182	<u>123</u>	+	-	
	183	<u>127</u>	+	-	
	186	<u>129</u>	+	+	
	187	<u>133</u>	+	+	
	(<u>151</u>)	180	<u>138</u>	-	-
	181	<u>142</u>	-	-	
	184	<u>146</u>	-	+	
	185	<u>150</u>	-	+	
138 (<u>111</u>)	183	<u>124</u>	+	-	
	184	<u>128</u>	+	-	
	187	<u>130</u>	+	+	
	188	<u>134</u>	+	+	

Tabelle 14: Ausschnitte der Molekülionen M^+ und der Bruchstücke $(M\text{-Propyl-d}_n)^+$ aus dem Massenspektrum der deuterierten n-Butylphenetole

Molekülion M^+			Bruchstück $(M\text{-Propyl-d}_n)^+$		
Massenzahl	Höhe	Intensität	Massenzahl	Höhe	Intensität
m/e	(mm)	I	m/e	(mm)	I
182	18	18	135	32	32
183	15	12.7	136	17	13.5
184	4	2.4	137	178.5	177
185	4	3.7	138	109	89.5
186	22	21.5	139	18	8.2
187	17	14.2			
188	3	1.2			

In Tabelle 14 sind die Ausschnitte des Massenspektrums der Mischung verschieden deuterierter n-Butylphenetole mit den zu den gefundenen Massenzahlen gehörigen absoluten Höhen und den korrigierten Intensitäten I der Signale aufgeführt. Zur Korrektur wurde wieder das Verhältnis $(M/(M+1))$ des authentischen Massenspektrums verwendet^{86d)}.

Die geringe Intensität der Bruchstücksignale $m/e = 135$ und $m/e = 136$ (Tab. 14) zeigt, daß die zu ihnen führenden Strukturen (Tab. 13) nur in geringer Konzentration vorlagen. Es handelte sich dabei entweder um reine C_2H_4 -Einschiebungsprodukte oder um Substanzen, die zuerst C_2H_4 und dann C_2D_4 eingelagert hatten.

Läßt man diese Verbindungen außer acht und berücksichtigt im weiteren nur die Spezies, die zuerst C_2D_4 und dann C_2H_4 oder

C_2D_4 eingeschoben hatten ($m/e = 182, 183, 184, 186, 187$ und 188), so kann man aus der Summe der Intensitäten der zugehörigen Molekülonen - mit dem aus dem authentischen Spektrum entnommenen Verhältnis der Intensitäten des Moleküliions (I_{M^+}) und des Bruchstückions ($I^{(M-43)}$) ($= 3.52$) - die zu erwartende Summe der Intensitäten der Bruchstückionen berechnen.

$$\begin{aligned} (I_{137} + I_{138})^{ber} &= \\ &= (I_{182} + I_{183} + I_{186} + I_{187} + I_{188})^{gem} \cdot (I_{(M-43)}/I_M)^{auth} = \\ &= 67.6 \cdot 3.52 = \underline{\underline{237.9}}; \end{aligned}$$

$$(I_{137} + I_{138})^{gem} = \underline{\underline{266.5}}$$

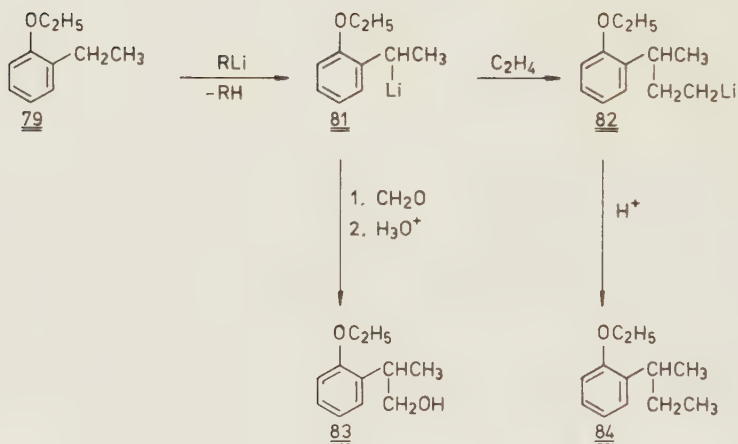
Der so berechnete Wert stimmt recht gut mit dem gemessenen überein. Es läßt sich also der Schluß ziehen, daß n-Butylphenetol- d_n überwiegend nur dann gebildet wurde, wenn zuerst Ethylen- d_4 in 2-Ethoxyphenyllithium (33) eingelagert worden war.

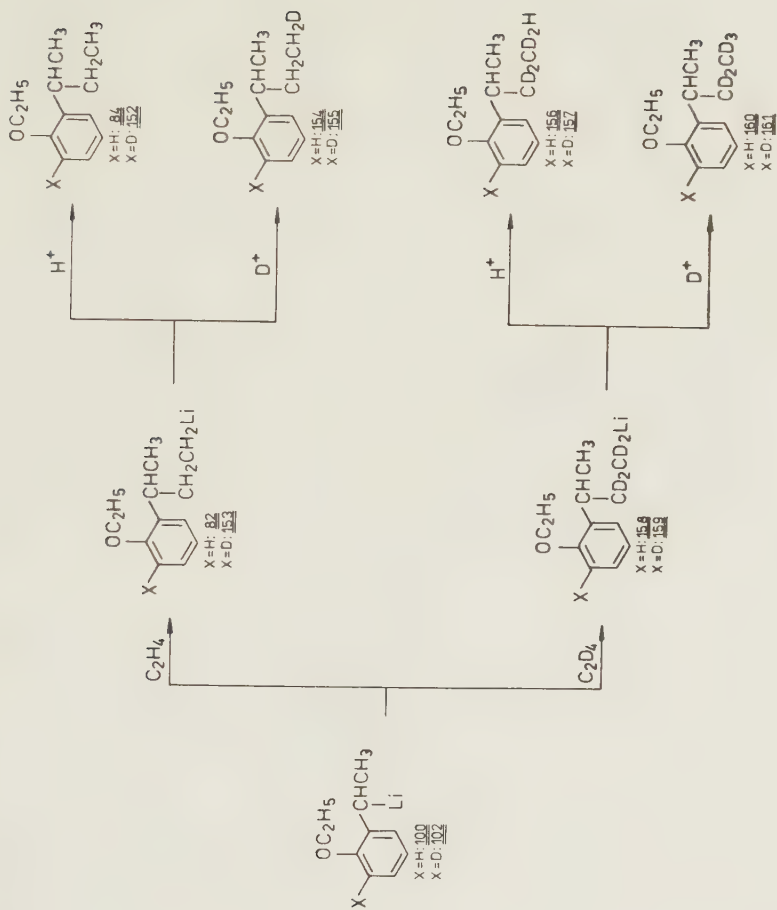
2.3.2.4. Die Bildung der deuterierten sec-Butylphenetole

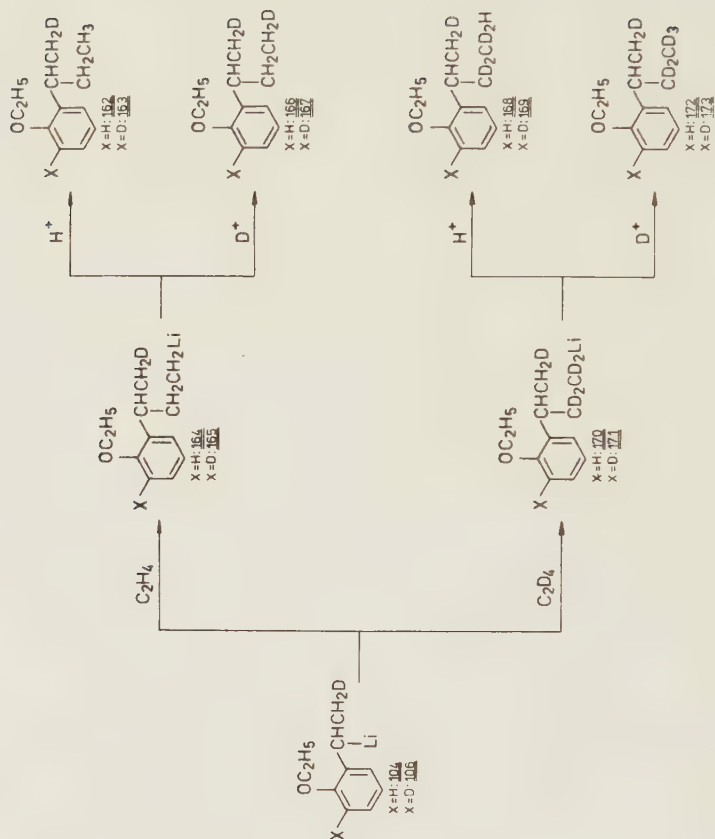
Bereits in Kapitel 2.2.2. wurde erläutert, daß sec-Butylphenetol (84) durch Protonierung aus 3-(2-Ethoxyphenyl)-butyllithium (82) entsteht. Die Lithiumverbindung 82 bildet sich durch Einschieben von Ethylen in 1-(2-Ethoxyphenyl)-ethyllithium (100).

In der hier besprochenen Reaktionslösung waren die vier verschiedenen deuterierten Lithiumverbindungen 100, 102, 104 und 106 enthalten (vgl. Kap. 2.3.2.2.), die sowohl Ethylen als auch Ethylen- d_4 einlagern konnten zu den acht Lithiumverbindungen 82, 153,

158, 159, 164, 165, 170 und 171. Aus diesen konnten 16 verschiedene deuterierte sec-Butylphenetole entstehen. Durch erneute Metallierung in Benzylstellung und anschließenden Angriff am THF-d₈ entstanden weitere 16 unterschiedlich deuterierte sec-Butylphenetole. Somit ergeben sich folgende Reaktionsschemata.







Abschätzung der relativen Mengen verschieden deuterierter sec-Butylphenetole

Das Massenspektrum des authentischen, auf unabhängigem Wege

hergestellten sec-Butylphenetols (84) weist ein starkes Massensignal bei $m/e = 149$ auf, das aus dem Molekülion ($m/e = 178$) wahrscheinlich durch Abspaltung eines Ethylradikals entsteht. Der Abspaltung eines Methylradikals aus dem Molekülion kommt nur eine sehr untergeordnete Rolle zu.

Auf Grund der Auswertung des Deuterierungsgrades des Bruchstücks 191 sollte eine Aussage bezgl. der mit gleicher Anzahl, aber an verschiedenen Stellen deuterierten sec-Butylphenetole möglich sein. Man erkennt jedoch (s. unten), daß nur vier Bruchstücke verschiedener Masse aus den Molekülionen mit acht verschiedenen Massen gebildet werden. Es erzeugen also wieder - wie bei den n-Butylphenetolen- d_n - zu viele verschiedene Molekülionen Bruchstücke der gleichen Masse, so daß keine detaillierte Analyse möglich ist. Es soll daher auch hier nur versucht werden abzuschätzen, ob bei der sec-Butylphenetol-Bildung zuerst Ethylen oder Ethylen- d_4 in 2-Ethoxyphenyllithium (33) eingeschoben wurde.

Tabelle 15: Ausschnitte der Molekülionen M^+ und der Bruchstücke $(M\text{-Ethyl-}d_n)^+$ aus dem Massenspektrum der deuterierten sec-Butylphenetole

Molekülion M^+			Bruchstück $(M\text{-Ethyl-}d_n)^+$		
Massenzahl	Höhe	Intensität	Massenzahl	Höhe	Intensität
m/e	(mm)	I	m/e	(mm)	I
178	16.5	16.5	149	190	190
179	13	10.5	150	131	106
180	4.5	3	151	24	10
181	5	4.5	152	25.5	24
182	21.5	21	153	15	12

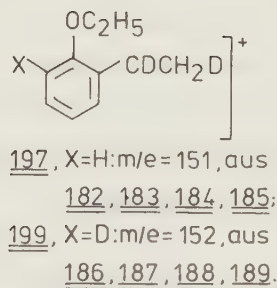
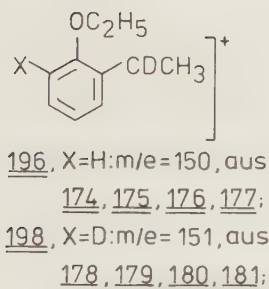
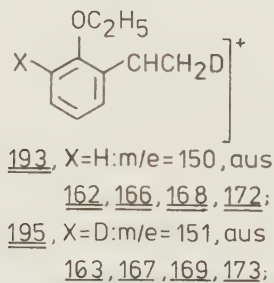
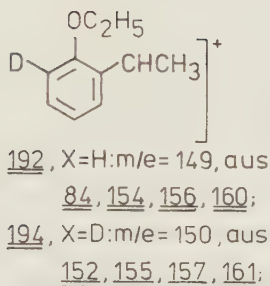
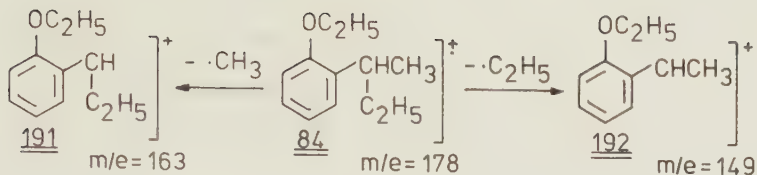
Tabelle 15: (Fortsetzung)

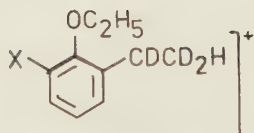
Molekülion M^+			Bruchstück $(M\text{-Ethyl-}d_n)^+$		
Massenzahl	Höhe	Intensität	Massenzahl	Höhe	Intensität
m/e	(mm)	I	m/e	(mm)	I
183	14	11	154	4	2.5
184	3.5	2	155	2	2
185	3	3			
186	2	2			

In Tabelle 15 sind die Ausschnitte des Massenspektrums der sec-Butylphenetol- d_n -Mischung mit den gemessenen Massenzahlen und den dazugehörigen absoluten und korrigierten Höhen aufgeführt, die von dem Molekülion M^+ und dem Bruchstück $(M\text{-Ethyl-}d_n)^+$ erzeugt wurden. Zur Korrektur^{86d)} wurde das authentische Massenspektrum benutzt.

Bereits bei den Überlegungen, welche sec-Butylphenetole- d_n entstanden sein konnten, waren die Strukturen unberücksichtigt geblieben, die zuerst Ethylen- d_4 und nach Ummetallisieren Ethylen oder Ethylen- d_4 eingelagert hatten. Diese Verbindungen ergäben die Bruchstücke 200 - 207 mit den Massen $m/e = 151, 152, 153$ und 154 (s. unten). Die hierzu gehörenden Peakintensitäten sind aber nur von untergeordneter Bedeutung (vgl. Tab. 15), so daß der durch diese Vereinfachung in Kauf genommene Fehler nicht allzu groß war.

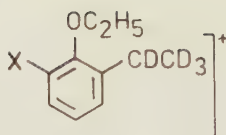
Die weitaus stärksten Bruchstückssignale mit $m/e = 149$ und 150 wurden durch die Bruchstücke 192, 193, 194 und 196 erzeugt. Sie





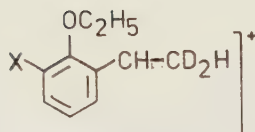
200, X=H:m/e= 152

202, X=D:m/e= 153



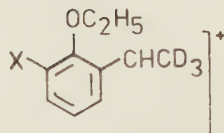
201, X=H:m/e= 153

203, X=D:m/e= 154



204, X=H:m/e= 151

206, X=D:m/e= 152



205, X=H:m/e= 152

207, X=D:m/e= 153

machen über 85 % der Gesamtintensität der Bruchstücksignale aus. Die genannten Bruchstücke (192, 193, 194, 196) entstehen aber nur aus Molekülionen von sec-Butylphenetolen-d_n, die zuerst undeutertes Ethylen eingelagert hatten. Das führt zu dem Schluß, daß sec-Butylphenetol überwiegend nur dann entstanden war, wenn 2-Ethoxyphenyllithium (33) zuerst Ethylen eingelagert hatte. Nur dann scheint tatsächlich eine Ummetallierung in wesentlichem Umfange stattgefunden zu haben, die ja erst sec-Butylphenetol-d_n liefern konnte.

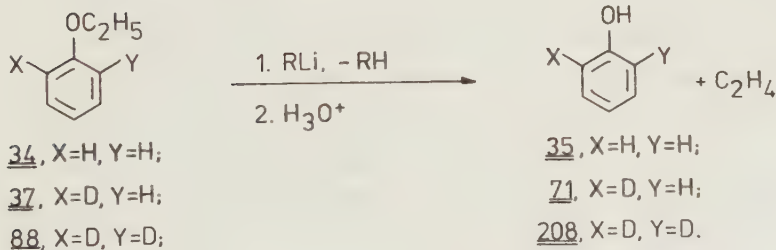
2.3.2.5. Die Bildung der höheren Ethylen-Einschiebungsprodukte

Die höheren Ethyleneinschiebungsprodukte - Hexyl- und Octylphenetole - konnten mit den verwendeten Gaschromatographiesäulen nicht mehr in die Isomeren getrennt werden. So ergaben die Hexylphenetole zwei angetrennte Peaks, die Octylphenetole dagegen nur

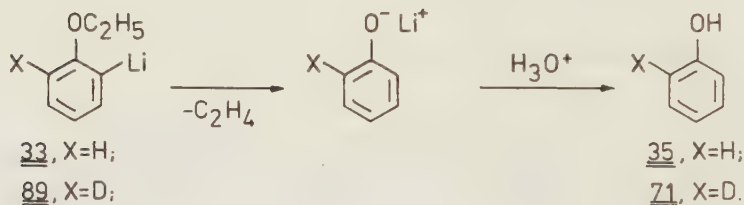
noch ein breitverschmiertes Signal. Die Massenspektren dieser GC-Peaks weisen eindeutig auf mehrere im Peak enthaltene Isomere hin. Da die authentischen Vergleichssubstanzen nicht zur Verfügung standen und die Massenspektren durch die verschiedene Deuterierung der Isomeren sehr unübersichtlich waren, mußte auf eine Auswertung verzichtet werden.

2.3.2.6. Die Bildung deuterierter Phenole

Schon im Kapitel 2.1. wurde nachgewiesen, daß Ethyllithium Phenetol (34) unter Bildung von Phenol (35) zu spalten vermag. Die Ausbeute an Phenol (35) bei der Metallierung von Phenetol (34) in THF (Kap. 2.2.) stellte sich als sehr gering heraus, so daß für die hohe Phenolausbeute in der vorliegenden Probe (25.14 %, Tab. 9) eine Spaltung des Phenetols (34) auch durch 2-Ethoxyphenyllithium (33) in Betracht gezogen werden muß.



Die Bildung von Phenol (35), Phenol-d₁ (71) und Phenol-d₂ (208) kann man sich aus den Phenetolen-d_n (n = 0, 1, 2) (34, 37, 88) erklären. Als Mechanismen kommen neben der inter- oder intramolekularen β-Eliminierung auch die intermolekulare α-Eliminierung in Frage.



Der Vergleich des Deuterierungsgrades von in der vorliegenden Probe zurückerhaltenem Phenetol mit dem des Phenols (Tab. 9) zeigt, daß das Verhältnis Phenol-d₀/Phenol-d₁ (35 : 71 = 2 : 1) viel größer ist als das der entsprechend deuterierten Phenetole (34 : 37 = 1 : 1). Dies wurde als erster Hinweis für ein Umne-tallierungsgleichgewicht zwischen 2-Ethoxyphenyllithium (33) und Phenetol-d₁ (37) gewertet.



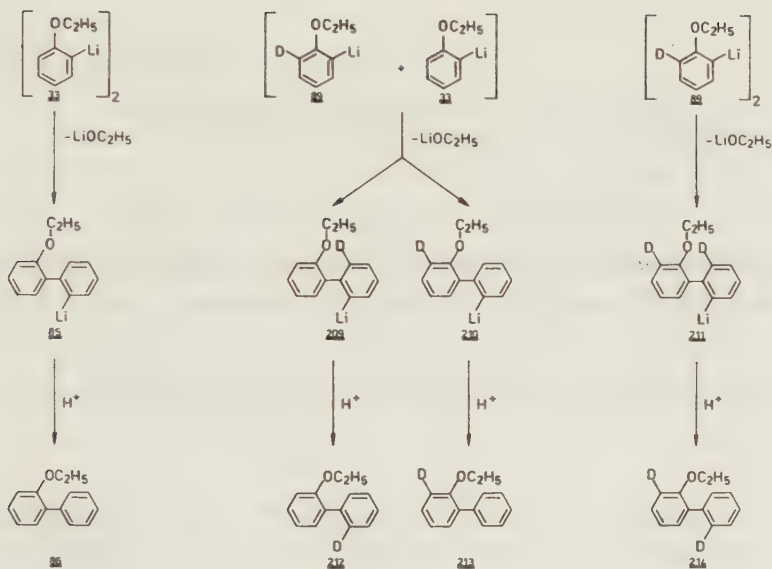
Da Phenetol-d₁ (37) erst durch die Reaktion von 33 mit THF-d₈ gebildet wurde, lag lange Zeit ein sehr großer Überschuß an Lithiumverbindung vor. Dies führte dazu, daß bei eingestelltem Gleichgewicht mehr undeuteriertes Phenetol (34) als deuteriertes (37) vorlag. Damit wurde also - unter der Annahme, daß Phenol durch eine intermolekulare Spaltung des Phenetols durch 33 und Ethyllithium gebildet wurde - zu Beginn der Reaktion mehr undeuteriertes Phenol (35) gebildet als deuteriertes (71). Die Spaltung des Phenetols (34) durch Ethyllithium als Nebenreaktion der Metallierung ist von so untergeordneter Bedeutung (vgl. Kap. 2.2., daß sie hier vernachlässigt werden kann. Erst durch die Reaktion der Lithiumverbindung 33 mit dem Lösungsmittel stieg im Verlaufe der Zeit auch die Konzentration an Phenetol-d₁ (37) und damit auch die Konzentration an Phenetol (34). Bis zu dem Zeitpunkt, an dem die Konzentrationen der Lithiumverbindungen 33 und 89 und die der Phenetole 33 und 37 etwa gleich war, lag immer mehr undeuteriertes Phenetol (34) als deuteriertes (37) vor, wurde also auch mehr undeuteriertes Phenol gebildet als deuteriertes. Dadurch ergab sich nach dem Ende der Reaktion ein höherer Anteil an undeuteriertem Phenol. Eine detailliertere Betrachtung zum Deuterierungsgrad des Phenols wird in Kapitel 2.4.4.3. angestellt.

2.3.2.7. Die Bildung deuterierter 2-Ethoxybiphenyle

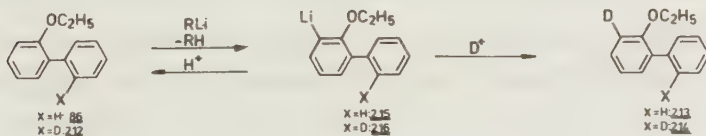
Bereits in Kapitel 2.2. wurden drei Mechanismen diskutiert, nach denen 2-Ethoxybiphenyl (86) entstehen könnte (Dehydrobenzol-, Substitutions- und Kondensationsmechanismus). In der hier besprochenen Reaktionslösung waren 2-Ethoxybiphenyl (86), 2-Ethoxybiphenyl-d₁ (212 und/oder 213) und 2-Ethoxybiphenyl-d₂ (214) etwa im Verhältnis 3 : 2 : 1 entstanden.

Wäre der Substitutionsmechanismus abgelaufen, so müßte man für das 2-Ethoxybiphenyl einen ähnlichen Deuterierungsgrad erwarten wie für die Phenole ($d_0 : d_1 : d_2 = 10 : 6 : 1$). Da dies bei weitem nicht der Fall ist, kann der Substitutionsmechanismus bei den folgenden Überlegungen außer acht gelassen werden.

Es ist anzunehmen, daß die nach den beiden anderen Mechanismen intermediär entstehenden Lithiumverbindungen 85, 209, 210 und 211 Phenetol und Phenetol-d₁ metallierten, da auch Phenyllithium Anisol metalliert⁶⁾. Die deuterierten Verbindungen 212, 213, 214 müssen dann aus 2-Ethoxyphenyl-d₁-lithium (89) entstanden sein. Es ergibt sich folgendes Reaktionsschema.



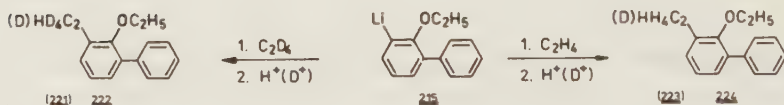
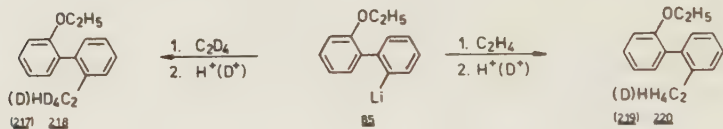
Weitere Untersuchungen zeigten, daß 2-Ethoxybiphenyl (86) in 3-Stellung metalliert wird (Kap. 2.5.3.). Diese Lithiumverbindung (215, 216) zersetzt THF und - wahrscheinlich langsamer - THF- d_8 . So könnte weiteres 2-Ethoxybiphenyl- d_1 und - d_2 (213, 214) entstanden sein.



Massenspektrometrisch ist eine Unterscheidung von 212 und 213 nicht möglich, da der genaue Zerfallsweg von 2-Ethoxybiphenyl (86) nicht bekannt ist.

2.3.2.8. Die Bildung von deuteriertem 2-Ethoxy-2'-ethylbiphenyl

Die Lithiumverbindungen 85 und 215, die bei der Bildung von 2-Ethoxybiphenyl (86) als Zwischen- bzw. als Folgeprodukt auftreten, sollten in der Lage sein, Ethylen oder Ethylen-d₄ einzulagern. Es entstünden - nach einem protophilen oder deuteriophilen Angriff an Phenetol (34) resp. THF-d₈ - die Verbindungen 217 - 224.



Der Vergleich des aus der vorliegenden Reaktionslösung enthaltenen Massenspektrums mit den Spektren der authentischen Substanzen 220 und 224 zeigte, daß zumindest die deuterierten Substanzen dieses GC-Peaks (Tab. 9) eindeutig die Struktur 220 besaßen, also die Ethylgruppe in 2'-Stellung trugen. Damit ist nachgewiesen, daß 2-Ethoxybiphenyl (86) über die Lithiumver-

bindung 85 als Zwischenprodukt entsteht, da 86 nicht in 2'-Stellung, sondern in 3-Stellung metalliert wird (vgl. Kap. 2.5.).

2.3.3. Zusammenfassung der Ergebnisse

Aus der Umsetzung von Phenetol (34) mit einem Überschuß Ethyllithium (75) in THF-d₈ wurden wesentliche Erkenntnisse dadurch gewonnen, daß sich die Reaktion des metallierten Phenetols (33) und seiner Folgeprodukte mit dem deuterierten Lösungsmittel durch Deuteriumsubstitution in den Produkten zu erkennen gab. Für Aussagen über die Ethyleneinschiebungsreaktion war es hilfreich, daß der Überschuß an Ethyllithium durch die Lösungsmittelzer-
setzung Ethylen-d₄ lieferte.

So konnte durch die Analyse des Deuterierungsgrades der Ethylphenetole der Schluß gezogen werden, daß die primäre Lithiumverbindung 79 überwiegend - durch Lösungsmittelreaktion gebildetes - Phenetol (34) rückmetalliert. Die Reaktion von 2-(2-Ethoxyphenyl)-ethyllithium (79) mit THF-d₈ war von untergeordneter Bedeutung.

Durch die Analyse der Deuterierungsgrade der massenspektrometrisch gebildeten Bruchstücke der deuterierten n- und sec-Butylphenetole kam man zu der Aussage, daß n-Butylphenetol überwiegend nur dann entstand, wenn sich 33 zuerst an Ethylen-d₄ addiert hatte. Dagegen war das sec-Butylphenetol weitgehend nur dann entstanden, wenn das zuerst in die Kohlenstoff-Lithium-Bindung von 33 eingeschobene Ethylen undeuteriert gewesen war.

Der für Phenol (35) gefundene Deuterierungsgrad ließ sich nur erklären, wenn man ein sich - vor der Spaltung von Phenetol durch 2-Ethoxyphenyllithium - rasch einstellendes Ummetallierungsgleichgewicht zwischen 2-Ethoxyphenyllithium (33) und Phenetol-d₁ (37) annahm.

Auch der Deuterierungsgrad des 2-Ethoxybiphenyls (86) wurde mit diesem Gleichgewicht erklärt. Dabei konnte der "Substitutionsmechanismus" (vgl. Kap. 2.2.) als nicht an der Bildung von 86 beteiligt erkannt werden. Die nach den beiden anderen Mechanismen (vgl. Kap. 2.2.) intermediär entstehende Lithiumverbindung 85 konnte durch ihr Ethylen-d₄-Einschiebungsprodukt nachgewiesen werden.

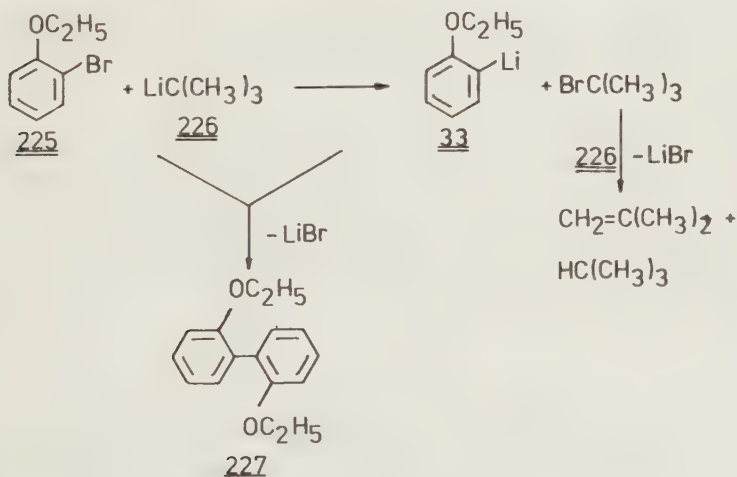
2.4. Die Reaktion von 2-Ethoxyphenyllithium in THF und THF-d₈

Aus den bisher besprochenen Metallierungsreaktionen ließ sich nicht abschätzen, inwieweit Phenetol (34) bereits durch Ethyllithium (75) gespalten worden war. Auch war die Unterscheidung einer intra- und einer intermolekularen Spaltung von 2-Ethoxyphenyllithium (33) nicht möglich. Die Verwendung von nicht durch Metallierung hergestelltem phenolfreiem 33 sollte diese Fragen klären. Es war nun möglich, den Lösungen von 33 in THF-d₈ spezifisch deuterierte Phenetole (36, 48) zuzusetzen und die Reaktion der Lithiumverbindung 33 mit Phenetol zu beobachten. Der Zusatz von Ethyl-d₅-phenyl-ether 36 sollte es gestatten, das im vorigen Kapitel postulierte Ummetallierungsgleichgewicht zwischen 33 und 37 direkt nachzuweisen. Der im Kapitel 2.3.2.7. bereits als unwahrscheinlich erkannte "Substitutionsmechanismus"

der 2-Ethoxybiphenylbildung sollte durch den Zusatz von 36 und Ethyl-phenyl-d₅-ether (48) endgültig ausgeschlossen werden können.

2.4.1. Die Herstellung von kristallinem 2-Ethoxyphenyllithium

Bereits bei Vorversuchen hatte man festgestellt, daß 2-Ethoxyphenyllithium (33) in Kohlenwasserstoffen sehr schlecht löslich ist. Es wurde daher in Abwandlung der Vorschrift von Seebach und Neumann⁴³⁾ durch Brom-Lithium-Austausch aus 2-Bromphenetol (225) mit 2 Mol tert-Butyllithium (226) in Isopentan hergestellt. Der erhaltene Niederschlag von 33 und Lithiumbromid wurde zur Reinigung in Benzol suspendiert. Das so erhaltene, hellgelbe Pulver enthielt neben 33 und Lithiumbromid nur noch 2,2'-Diethoxybiphenyl (227) als Verunreinigung. Da dessen Bildung aus 2-Ethoxyphenyllithium (33) noch nicht beobachtet worden war, konnte diese Verbindung (227) bei der quantitativen gaschromatographischen Analyse als interner Standard benutzt werden.



2.4.2. Ergebnisse

Mit dem so erhaltenen 2-Ethoxyphenyllithium (33) wurden sechs Proben bereitet, deren Konzentrationen, Reaktionszeiten und Aufarbeitungsmethoden in Tabelle 16 zusammengestellt sind.

"THF 9" wurde in deuteriumfreiem, alle anderen in perdeuteriertem THF hergestellt. Den Proben "THF 8" und "THF 13" wurden Ethyl-phenyl-d₅-ether (48) bzw. Ethyl-d₅-phenyl-ether (36) zugesetzt. Alle Proben wurden bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Tabelle 16: Anfangskonzentrationen, Reaktionszeiten und Aufarbeitungsmethoden der Reaktionsansätze von 2-Ethoxyphenyllithium in THF und THF-d₈

Probenbezeichnung	THF 8 ^{a)}	THF 9	THF 10	THF 11	THF 12	THF 13 ^{b)}
2-Ethoxyphenyl-						
lithium (mMol)	3.237	25	2.438	3.696	8.486	7.603
THF-d ₈ (ml ^{c)})	3.35	25 ^{d)}	2.0	3.0	3.79	2.74
Konz. c ₀						
(mMol/ml THF-d ₈)	0.97	1.0	1.19	1.23	2.24	2.77
Reakt.-Zeit (Tage)	46	163	284	278	82	97
Aufgearbeitet mit	D ₂ O	D ₂ O	D ₂ O	D ₂ O	H ₂ O	D ₂ O

a) Zusatz: 0.226 mMol (ca. 0.03 ml) Ethyl-phenyl-d₅-ether (48);

b) Zusatz: 15.387 mMol (ca. 2.0 ml) Ethyl-d₅-phenyl-ether (36);

c) berechnet aus dem Gewicht mit d = 0.98 g/ml (Chemikalienliste, Merck);

d) undeuteriertes THF.

Die Analyse der aufgearbeiteten Reaktionslösungen erfolgte wie in Kap. 2.2. beschrieben. Die Konzentrationen in Gewichts-Prozent

der identifizierten Substanzen sind in Tabelle 17 dargestellt. Der Deuterierungsgrad der Verbindungen ist - soweit bestimmbar - im Tabelle 18 aufgelistet.

Tabelle 17: Konzentrationen in Gew.-% der identifizierten Substanzen aus den Umsetzungen "THF 8" bis "THF 13"

Probenbezeichnung	THF 8	THF 9	THF 10	THF 11	THF 12	THF 13 ^{a)}
Phenetol	88.34	93.12	80.91	80.17	84.07	98.46
Ethylphenetol	0.23	0.46	0.44	0.45	0.20	0.01
sec-Butylphenetol	0	0.14	0.19	0.20	0.10	0
n-Butylphenetol	0	0.08	0	0	0	0
Phenol	1.75	0.82	5.95	5.82	3.06	0.81
2-Ethoxyphenol	0	1.734	0	0	0	0
2-Ethoxybiphenyl	2.24	1.95	10.92	11.70	8.92	0.35
2,2'-Diethoxybiphenyl	0.59	0.62	1.56	1.66	1.04	0.09
Silanol-196 ^{b)}	6.85	1.07	0	0	2.61	0.28

a) enthält Spuren von 2-Ethoxy-2'-ethyl-biphenyl (220) und -d₄ (218);

b) Silanol-196 = Dimethyl-(2-ethoxyphenyl)-silanol (228).

Tabelle 18: Deuteriumgehalt der deuterierten Verbindungen aus

Tabelle 17 in Prozent

Probenbezeichnung	THF 8	THF 9	THF 10	THF 11	THF 12	THF 13
Phenetol-d ₀	18	93	20	29	91	12
-d ₁	54	7	68	54	9	2
-d ₂	12		12	17		4
-d ₄	7					
-d ₅	9					72
-d ₆						10

Tabelle 18; (Fortsetzung)

Probenbezeichnung	THF 8	THF 9	THF 10	THF 11	THF 12	THF 13
Ethylphenetol-d ₀	? ^{a)}	100	20	7	48	? ^{a)}
-d ₁			9	3		
-d ₄			50	57	52	
-d ₅			18	30		
-d ₆			3	3		
Phenol-d ₀	57	100	66	57	88	93
-d ₁	28		31	37	12	7
-d ₂			3	6		
-d ₄	6					
-d ₅	9					
2-Ethoxybi- phenyl-d ₀	50	100	63	66	100	52
-d ₁	40		33	30		
-d ₂	1		4	4		
-d ₄	8					
-d ₅	1					48

a) Massenspektrum nicht auswertbar.

2.4.3. Die Zeitabhängigkeit der Reaktion

Dem Ansatz "THF 9" wurden zu verschiedenen Zeiten Proben entnommen, um den Fortgang der Reaktion zu verfolgen. Die Proben wurden hydrolysiert und gaschromatographisch analysiert. Tabelle 19 zeigt die Konzentrationen der nachgewiesenen Reaktionsprodukte in Gramm-Prozent. Da die Werte durch das nicht ganz gleichmäßige Einengen von Probe zu Probe etwas variierten, wurden die gemessenen Werte auf den in allen Proben als konstant anzunehmenden Gehalt an 2,2'-Diethoxybiphenyl (222) normiert.

Nach 163 Tagen wurde der gesamte Restansatz deuterolysiert. Aus dem Deuterierungsgrad des zurückerhaltenen Phenetols (34) (7 %, vgl. Tab. 18) erkennt man, daß 2-Ethoxyphenyllithium (33) bereits zu 93 % abreagiert hatte. Da in keiner der anderen nachgewiesenen Substanzen Deuterium gefunden werden konnte, lag neben 33 keine weitere Lithiumverbindung mehr vor.

Durch das Öffnen des Reaktionsgefäßes zur Probenentnahme gelangte Luftsauerstoff in die Lösung, der zur Bildung von 2-Ethoxyphenol (87) (vgl. Kap. 2.2.) führte. In vielen Ansätzen (vgl. Tab. 17) wurde eine anfänglich unbekannte Substanz nachgewiesen, die schließlich als Dimethyl-(2-ethoxyphenyl)-silanol (228) (Silanol-196) identifiziert werden konnte. Sie entstand vermutlich durch eine Reaktion von 33 mit Schliffett.

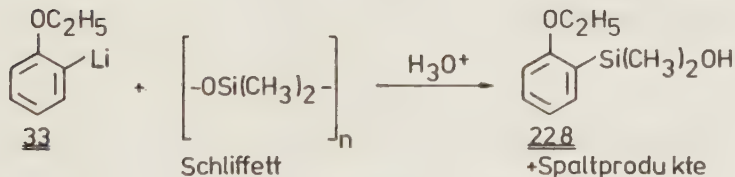


Tabelle 19: Konzentrationen in Gew.-% der Hydrolyseprodukte der
Reaktion von 2-Ethoxyphenyllithium in THF in Ab-
hängigkeit von der Zeit

Probe	A		B ^{a)}		C ^{a)}		D ^{a)}	
Reaktionszeit (Tage)	gem.	norm.	gem.	norm.	gem.	norm.	gem.	norm.
	1	1	4	4	22	22	163	163
Phenetol	89.23	90.99 ^{b)}	84.95	88.48 ^{b)}	94.79	89.82 ^{b)}	93.12	88.97 ^{b)}
Ethylphenetol	0	0	0.10	0.07	0.13	0.24	0.46	0.74
sec-Butylphenetol	0.17	0.14	0.21	0.16	0.06	0.11	0.14	0.23
n-Butylphenetol	0.06	0.05	0.07	0.05	0.03	0.05	0.08	0.13
Phenol	0	0	0.07	0.05	0.11	0.22	0.82	1.31
2-Ethoxyphenol	2.99	2.50	6.40	4.90	2.40	4.68	1.73	2.78
2-Ethoxybiphenyl	0.28	0.23	0.63	0.48	0.69	1.34	1.95	3.12
2,2'-Diethoxy- biphenyl	1.20	1.00	1.31	1.00	0.51	1.00	0.62	1.00
Silanol-196 ^{c)}	6.08	5.09	6.28	4.81	1.30	2.54	1.07	1.72

a) verschiedene isomere Hexylphenetole nachweisbar;

b) Wert auf 100 % ergänzt;

c) Dimethyl-(2-ethoxyphenyl)-silanol.

Diskussion

In Abbildung 11 wurden die Zeitabhängigkeit der Konzentrationen von Ethyl-, sec-Butyl- und n-Butylphenetol (79, 84, 80), in Abbildung 12 die der von Phenol (35) und 2-Ethoxybiphenyl (86) dargestellt.

Interessant ist, daß zu Beginn der Reaktion wohl die beiden Butylphenetole 80 und 84, nicht aber Ethylphenetol (79) nachgewiesen wurden.

Aus bereits bekannten Ergebnissen kann man schließen, daß 79 durch primäre Lithiumverbindungen rascher metalliert wird als Phenetol (34)^{77a)} und daß das Metallierungsprodukt 100 rasch und quantitativ Ethylen einlagert^{70a)}.

Daraus und aus den vorliegenden Ergebnissen muß man folgern, daß zu Beginn der Reaktion alles, durch THF-Zersetzung gebildete, Ethylen rasch in 33 unter Bildung von 44 eingelagert wurde (vgl.a, Reaktionsschema im Anschluß). Diese Lithiumverbindung metallierte nun Phenetol (34) (Weg c) und lagerte mit vergleichbarer Geschwindigkeit Ethylen ein zu 45 (Weg b). Das gebildete 79 (Weg c) wurde quantitativ metalliert zu 100 (Weg d und e) und reagierte rasch mit Ethylen unter Bildung von 82 (Weg f). Erst wenn durch Lösungsmittelzerersetzung eine ausreichende Menge Phenetol (34) gebildet worden war, gewann der Weg c gegenüber den Wegen d + e an Bedeutung und Ethylphenetol konnte nachgewiesen werden.

Da 80 gefunden wurde, kann man annehmen, daß der Verbrauch von 44 in allen Metallierungsreaktionen (Wege c und e) und die Ethylen-einlagerung zu 45 mit vergleichbaren Geschwindigkeiten abliefen.

Abbildung 11: Zeitabhängigkeit der Konzentrationen von Ethylphenetol, sec-Butylphenetol und n-Butylphenetol bei der Reaktion von 2-Ethoxyphenyllithium in THF

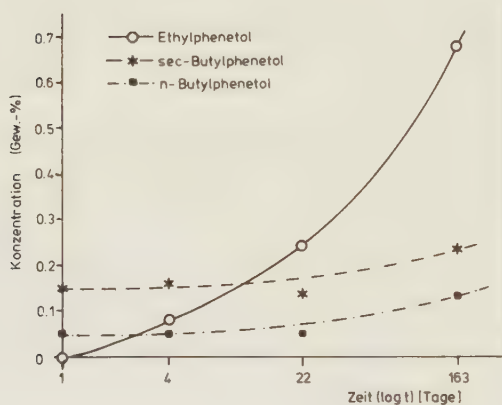
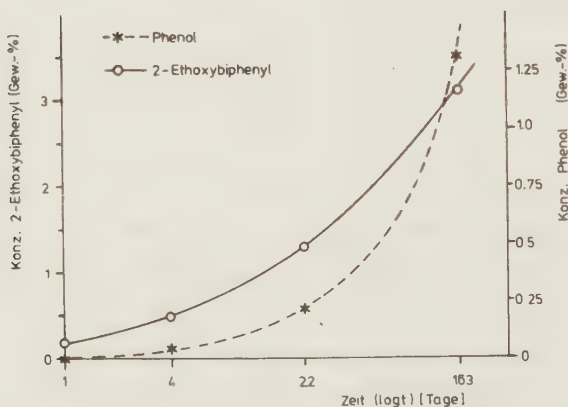
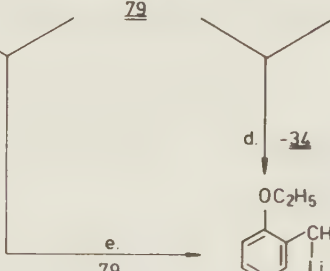
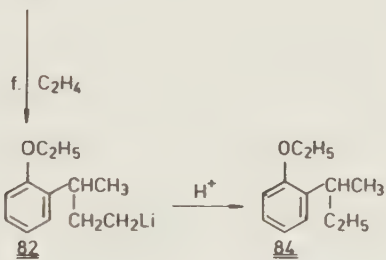
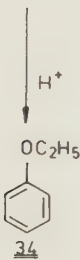
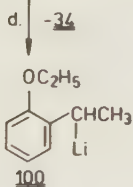
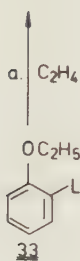
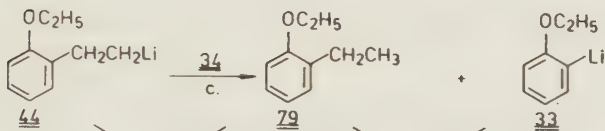
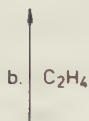
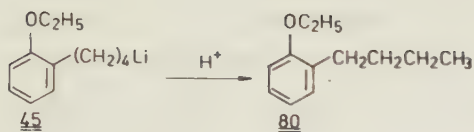


Abbildung 12: Zeitabhängigkeit der Konzentrationen von Phenol und 2-Ethoxybiphenyl bei der Reaktion von 2-Ethoxyphenyllithium in THF





Aus dem Verlauf der Bildung von Phenol (35) und 2-Ethoxybiphenyl (86) darf man den Schluß ziehen, daß die Bildung von Phenol (35) abhängig ist von der Entstehung des Phenetols (durch Lösungsmittelreaktion), die Bildung von 2-Ethoxybiphenyl (86) jedoch nicht von der Konzentration an Phenetol abhängt. So waren zu Beginn der Reaktion, als die Phenetolkonzentration noch gering war, kein Phenol, wohl aber schon 2-Ethoxybiphenyl nachweisbar. Mit zunehmender Reaktionszeit wurde die Steigung der 2-Ethoxybiphenylkurve immer flacher, während die Steigung der Phenolkurve fast konstant blieb.

2.4.4. Die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktion

Um die Konzentrationen der Umsetzungsprodukte der Ansätze "THF 8 und 10 bis 13" vergleichen zu können, wurden sie auf die als konstant angenommene Konzentration an 2,2'-Diethoxybiphenyl (227) normiert. Dies war auch hier zulässig, da alle Ansätze aus der gleichen Charge 2-Ethoxyphenyllithium (33) bereitet worden waren. In Tabelle 20 sind diese normierten Konzentrationen aufgeführt:

Tabelle 20: Normierte Konzentrationen der Reaktionsprodukte der Ansätze THF 8 und THF 10 bis THF 13 in Gew.-% in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration an 2-Ethoxy-phenyllithium in THF-d₈

Probenbezeichnung	THF 8 ^{a)}	THF 10	THF 11	THF 12	THF 13 ^{b)}
Reaktionszeit (Tage)	46	284	278	82	97
Anf.-Konz. (mMol/ml)	0.97 ^{c)}	1.19	1.23	2.24	2.77 ^{d)}
Ethylphenetol	0.23	0.29	0.27	0.19	0.10
sec-Butylphenetol	0	0.12	0.12	0.09	Spuren
Phenol	2.95	3.82	3.50	2.93	9.10
2-Ethoxybiphenyl	3.78	7.02	7.05	8.54	3.88
2,2'-Diethoxy- biphenyl	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

- a) der Probe waren 0.226 mMol Ethyl-phenyl-d₅-ether (48) zuge-
setzt;
- b) der Probe waren 15.387 mMol Ethyl-d₅-phenyl-ether (36) zuge-
setzt;
- c) Konzentration unter Berücksichtigung des Zusatzes: 0.96 mMol/
ml;
- d) Konzentration unter Berücksichtigung des Zusatzes: 1.60 mMol/
ml.

2.4.4.1. Die Einlagerung von Ethylen

Die Proben "THF 10" und "THF 11" wurden wegen der sehr viel län-
geren Reaktionszeiten nicht berücksichtigt.

Man erkennt, daß - trotz des Zeitfaktors - in den anderen Proben
die Ausbeute an Ethylphenetol (79) mit steigender Konzentration
abnahm. Besonders fällt der niedrige Ethylphenetol-Anteil in
Probe "THF 13" auf. Da die Reaktionslösung viel Phenol (35) - und
damit auch Ethylen - enthielt, sollte man hier den höchsten Pro-
zentsatz Einlagerungsprodukt erwarten.

Nach Szwarc⁹²⁾ ist jedoch in THF die Polymerisationsgeschwin-
digkeit lebender Polymerer - um solche handelt es sich bei den

Ethyleneinschiebungsprodukten - abhängig von der Konzentration an Kontaktionenpaaren. Das Gleichgewicht



wird mit steigender Konzentration zum Aggregat hin verschoben. Damit nahmen die Konzentration der Kontaktionenpaare und die Ethyleneinschiebungsreaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Konzentration an 33 ab. Bei vorzeitigem Abbruch der Reaktion führte dies zu geringeren Ausbeuten an Einschiebungsprodukten.

Mit der Entstehung von Ethylphenetol war auch die Bildung von sec-Butylphenetol (84) mit steigender Konzentration geringer.

2.4.4.2. Die Bildung von Phenol

Probenbezeichnung	THF 8	THF 10	THF 11	THF 12	THF 13
Anf.-Konz. (mMol/ml)	0.97	1.19	1.23	2.24	2.77
Phenol (Gew.-%)	2.95	3.82	3.50	2.93	9.10
Reaktionszeit (Tage)	46	284	278	82	97

Den Proben "THF 8" und THF 13" waren zu Beginn der Reaktion verschieden deuterierte Phenetole zugegeben worden. Dies führte in beiden Fällen zu einer Erhöhung der Phenolausbeute. Vergleicht man die Ausbeuten in "THF 8" und in "THF 12", so sind sie ähnlich hoch, obwohl die Probe "THF 8" eine geringere Anfangskonzentration an 33 aufwies und nur etwa die Hälfte der Zeit reagiert hatte.

Während die Spaltung des in "THF 8" enthaltenen Ethylphenyl-d₅-ethers (48) nicht durch einen Isotopeneffekt behindert war, sollte die Phenolbildung aus dem zugesetzten Ethyl-d₅-phenyl-ether (36) in Probe "THF 13" durch den primären Deuteriumeffekt ungünstiger sein.

Da trotzdem eine hohe Phenolausbeute in "THF 13" festzustellen war, muß ein Gleichgewicht unter Bildung von undeutertem Phenetol angenommen werden, das sich rasch einstellt (vgl. auch Diskussion in Kap. 2.3.2.6.) und in der Ethylgruppe undeutertes Phenetol (34) liefert.

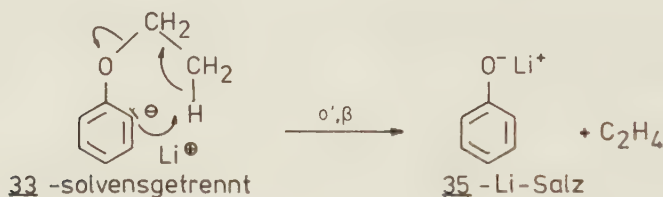


Vergleicht man die Proben "THF 11" und "THF 12", so erkennt man, daß die Phenol-Bildung mit steigender Konzentration zunahm, denn "THF 12" hatte eine etwa doppelt so hohe Anfangskonzentration an 33, aber nur weniger als 1/3 der Reaktionszeit. Dennoch sind die Phenol-Ausbeuten in vergleichbarer Größenordnung.

Mit den Ergebnissen der Reaktionen mit Phenetol-Zusatz kann man schließen, daß die Konzentrationsabhängigkeit der Phenol-Bildung auf der - Phenetol liefernden - Lösungsmittelzerersetzung beruht.

Die o',β-Eliminierung kann an dieser Stelle ausgeschlossen werden, da sie unabhängig von Phenetolzusätzen sein müßte und - im Gegensatz zu den Befunden - der Konzentration an 33 umgekehrt proportional sein würde. Diese Reaktion ist wohl nur aus dem

solvensgetrennten Ionenpaar möglich und dessen Konzentration nimmt mit steigender Konzentration an Lithiumverbindung ab (vgl. oben).



2.4.4.3. Formalkinetische Überlegungen zum Ummetallierungs- gleichgewicht

Das Ummetallierungsgleichgewicht zwischen 2-Ethoxyphenyllithium (33) und Phenetol (34) wurde bereits in Kapitel 2.3.2.6. am Deuterierungsgrad des gebildeten Phenols erkannt. Die bei der Reaktion von 33 in THF-d₈ erhaltenen Ergebnisse bestätigten die Annahme dieses Gleichgewichts. Es soll versucht werden, auf Grund formalkinetischer Überlegungen die Versuchsergebnisse zu erklären.

Das Ummetallierungsgleichgewicht ist mit nicht deuterierten Substanzen entartet (d. h. Reaktanten und Produkte sind identisch) und konnte nur mit deuteriertem Phenetol erkannt werden.



Da sich die Reaktanten (33 und 37) energetisch nicht von den Produkten (34 und 89) unterscheiden, darf angenommen werden, daß die Gleichgewichtskonstante K_C gleich 1 ist:

Zur Vereinfachung sollen folgende Abkürzungen verwandt werden:

es sei: $c_{\underline{33}} = A$, $c_{\underline{37}} = B$, $c_{\underline{34}} = C$, $c_{\underline{89}} = D$;

Damit ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante:

$$K_C = \frac{C \cdot D}{A \cdot B} = 1 \quad (1)$$

Aus stöchiometrischen Gründen ist - unter Vernachlässigung von weiteren Reaktionen -

$$C = D \quad (2)$$

man kann also formal schreiben ((2) in (1)):

$$K_C = \frac{C^2}{A \cdot B} = 1 \implies C^2 = A \cdot B \quad (3)$$

und die Division von (3) durch B^2 ergibt: $\left(\frac{C}{B}\right)^2 = \frac{A}{B} \quad (4)$

Phenetol und Phenetol- d_1 liegen also im Verhältnis (Ethoxyphenyllithium : Phenetol- d_1)^{1/2} vor.

Das bedeutet: Hat sich 1 % Phenetol- d_1 gebildet, so liegen Phenetol und Phenetol- d_1 etwa im Verhältnis 10 : 1 vor. Wenn 10 % 2-Ethoxyphenyllithium mit THF- d_8 zu Phenetol- d_1 reagiert haben, verschiebt sich das Verhältnis der Phenetole zu 3 : 1, und so weiter.

Je früher die Reaktion abgebrochen wurde, desto größer sollte also das Verhältnis von Phenetol/Phenetol- d_1 sein. Tatsächlich fand man in der nach 82 Tagen abgebrochenen Reaktion "THF 12" ein

Phenol/Phenol-d₁-Verhältnis von 7 : 1, in der nach 280 Tagen unterbrochenen Reaktion eines von etwa 2 : 1 ("THF 10" und "THF 11").

Die hier durchgeführte Betrachtung stellt eine grobe Vereinfachung dar, da sie keine Reaktionen der Lithiumverbindung 33 außer der Lösungsmittelersetzung berücksichtigt. Sie beinhaltet darüber hinaus die Annahmen, daß

1. das Gleichgewicht sich rascher einstellt als Phenetol-d₁ gebildet wird und
2. daß die Phenolbildung durch intermolekulare β -Eliminierung aus Phenetol die langsamste Reaktion dieser Kette ist.

2.4.4.4. Die Bildung von 2-Ethoxybiphenyl

Probenbezeichnung	THF 8	THF 10	THF 11	THF 12	THF 13
Anf.-Konz. (mMol/ml)	0.97	1.19	1.23	2.24	2.77
Reaktionszeit (Tage)	46	284	278	82	97
2-Ethoxybiphenyl (Gew.-%)	3.78	7.02	7.05	8.54	3.88

Die Bildung von 2-Ethoxybiphenyl (86) ist sicher stark konzentrationsabhängig. "THF 12" wies knapp die doppelte Anfangskonzentration an 33 auf, hatte nur 1/3 der Zeit reagiert und doch wurde mehr 86 gefunden als in "THF 11". Zuwenig 2-Ethoxybiphenyl scheint die Probe "THF 13" zu enthalten, vermutlich weil hier eine beträchtliche Menge 33 mit zugesetztem Phenetol zu Phenol reagiert hatte.

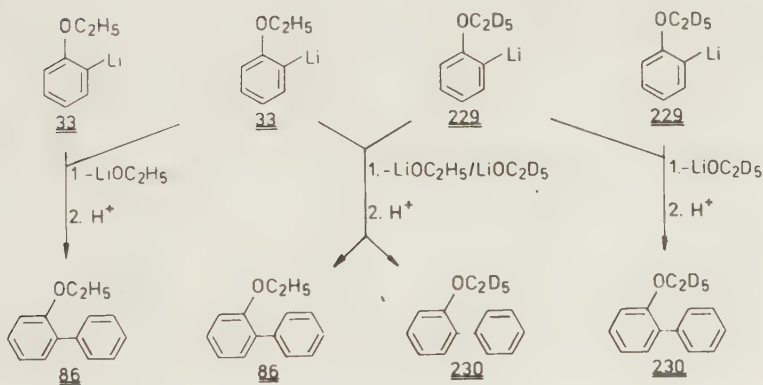
Der von Schaller⁷⁹⁾ vorgeschlagene "Substitutionsmechanismus" kann damit ausgeschlossen werden. Die Ausbeute nach diesem Mecha-

nismus sollte ja der zugesetzten Phenetolmenge direkt proportional sein.

Überraschend war die Bildung von 2-Ethoxybiphenyl (86) und 2-Ethoxy-d₅-biphenyl (230) im Verhältnis etwa 1 : 1. Nach Einstellung des Gleichgewichts zwischen 33 und 36 sollte man eine Bildung im Verhältnis von ungefähr 1 : 2 erwarten.



c _O (mMol)	7.6	15.4	0	0	(Anfangskonzentrationen)
c _G (mMol)	2.5	10.3	5.1	5.1	(Gleichgewichtskonzentrationen)



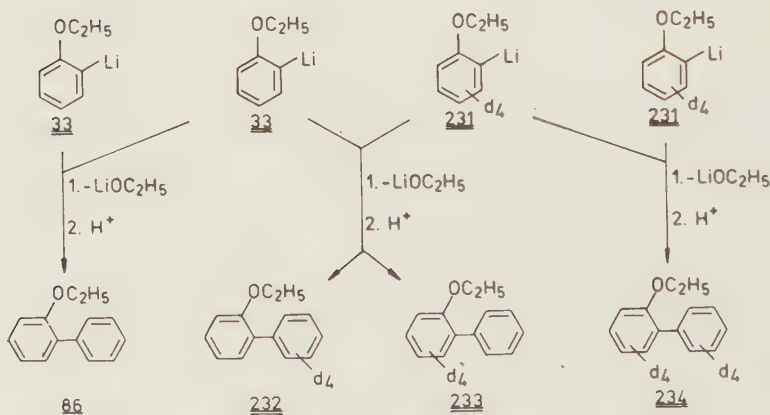
Es ist also anzunehmen, daß die Bildung von 2-Ethoxybiphenyl (86) rascher erfolgt als die Einstellung des Ummetallierungsgleichgewichtes. Dann würde zu Beginn der Reaktion überwiegend 2-Ethoxybiphenyl (86) gebildet und erst nach der Gleichgewichtseinstellung 2-Ethoxy-d₅-biphenyl (230) im Überschuß. Bei dem

vorzeitigen Abbruch der Reaktion erhielt man ein nicht den Gleichgewichtskonzentrationen entsprechendes Verhältnis von 86 und 230.

Aus dem Deuterierungsgrad des 2-Ethoxybiphenyls in Probe "THF 8" erkennt man, daß auch mit Ethyl-phenyl- d_5 -ether (48) eine Ummetallierung stattfand. Durch die Ummetallierung wurde 231 gebildet, das zur Entstehung von 2-Ethoxybiphenyl- d_4 führte.



Die Bildung von 2-Ethoxybiphenyl- d_8 konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden, da das Massenspektrum des Untergrunds ein Signal gerade an der Stelle des Molekülionenpeaks von 234 aufwies.



Die Bildung von 2-Ethoxybiphenyl-d₁ und 2-Ethoxybiphenyl-d₂ aus 2-Ethoxyphenyl-d₁-lithium (88) sowie durch Metallierung von 86 oder 212 in 3-Stellung wurde bereits ausführlich in Kapitel 2.3. besprochen.

2-Ethoxybiphenyl-d₅ war wahrscheinlich analog durch Metallierung von 232 und nachfolgende THF-d₈-Zersetzung oder aus 89 und 231 entstanden.

Nachdem der "Substitutionsmechanismus" (vgl. Kap. 2.2.2.) bereits ausgeschlossen werden konnte, verblieben der "Dehydrobenzol-" und der "Kondensationsmechanismus" als Bildungsreaktionen von 2-Ethoxybiphenyl und seinen deuterierten Analoga.

Bei der thermischen Reaktion von 2-Methoxyphenyllithium in THF konnte durch umfangreiche Versuche eine Dehydrobenzol-Zwischenstufe ausgeschlossen werden⁷⁹⁾.

Dagegen gelang es - wie später berichtet werden wird - bei der Reaktion von mit TMEDA komplexiertem 2-Ethoxyphenyllithium in Benzol, Dehydrobenzol (29) eindeutig nachzuweisen.

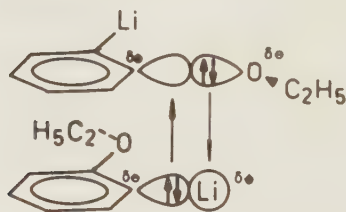
Daher sollte dem "Kondensationsmechanismus" zur Beschreibung der thermischen 2-Ethoxybiphenylbildung in THF der Vorrang eingeräumt werden.

Über den Aggregationsgrad von 2-Alkoxyphenyllithiumverbindungen gibt es z. Zt. nur Vermutungen⁷⁸⁾. Da in jüngerer Zeit jedoch 2-Fluoro-phenyllithium in THF bei tiefer Temperatur eindeutig als tetramer erkannt wurde³³⁾, darf hier angenommen werden, daß 2-Ethoxyphenyllithium (33) in THF bei Raumtemperatur teils dimer⁷⁸⁾ und teils tetramer³³⁾ vorliegt.



Ein hypothetischer Übergangszustand der Bildung von 2-Ethoxybiphenyl (86) aus dem dimeren Aggregat von 33 ist in Abbildung 13 dargestellt.

Abbildung 13: Hypothetischer Übergangszustand für die Bildung von 2-Ethoxybiphenyl aus dem dimeren Aggregat von 2-Ethoxyphenyllithium



2.4.5. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Reaktion von 2-Ethoxyphenyllithium (33) in THF wurde durch Entnahme von Proben zu unterschiedlichen Zeiten verfolgt. Man fand, daß die Konzentrationen von Ethyl-, sec-Butyl- und n-Butylphenetol im Verlaufe der Reaktion unterschiedlich stark zunahmen. Dies wurde erklärt mit den unterschiedlichen Bildungs- und Reaktionsgeschwindigkeiten von 2-(2-Ethoxyphenyl)-ethylolithium (44) und 1-(2-Ethoxyphenyl)-ethylolithium (100). Die Bildung von Ethylphenetol beruhte danach auf der geschwindigkeitsbestimmenden Metallierung von Phenetol durch 44. Deshalb wurde

zu Beginn der Reaktion weniger Ethylphenetol gefunden als sec- und n-Butylphenetol.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Ethyleneinschiebungsreaktion wurde analog der bekannten Ethylenpolymerisation⁹²⁾ beschrieben. Hohe Konzentrationen der Lithiumverbindung 33 erniedrigten die Konzentration der Kontaktionenpaare und damit die Einlagerungsgeschwindigkeit. Durch den vorzeitigen Abbruch der Reaktionen wurde daher mit steigender Konzentration an 33 weniger Ethyl- und sec-Butylphenetol gefunden.

Die Zeit- und Konzentrationsabhängigkeit der Bildung von Phenol konnte auf die Phenetolbildung zurückgeführt werden. Als Beweis galt der Deuterierungsgrad des bei der Reaktion in THF-d₈ gefundenen Phenols. Das bereits in Kapitel 2.3.2.6. postulierte Ummetallierungsgleichgewicht zwischen 2-Ethoxyphenyllithium (33) und Phenetol konnte durch den Zusatz von Ethyl-d₅-phenyl-ether (36) zur Reaktionslösung nachgewiesen werden. Die aus formal kinetischen Überlegungen auf der Grundlage dieses Gleichgewichts abgeleitete Zeitabhängigkeit des Deuterierungsgrades von Phenol wurde durch die Experimente bestätigt. Die intramolekulare β -Eliminierung von 33 als Bildungsreaktion von Phenol wurde ausgeschlossen.

Die Ausbeute an 2-Ethoxybiphenyl (86) war nicht proportional der Menge an zugesetztem Phenetol, was dem "Substitutionsmechanismus" als Reaktionsmechanismus widersprach. Auf Grund vorweggenommener weiterer Versuchsergebnisse wurde auch der "Dehydrobenzol-Mechanismus" als unwahrscheinlich erkannt. Für den Kondensationsmecha-

nismus wurde ein Übergangszustand vorgeschlagen, der die Bildung von 2-Ethoxybiphenyl (86) aus dem dimeren Aggregat des 2-Ethoxyphenyllithiums beschreibt.

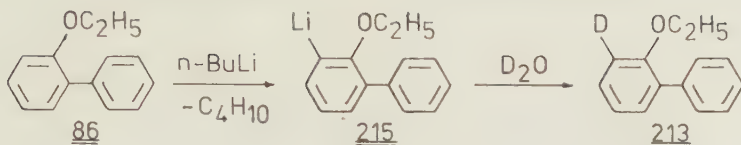
Der Deuterierungsgrad des 2-Ethoxybiphenyls bei der vorzeitig abgebrochenen Reaktion unter Zusatz von Ethyl-d₅-phenyl-ether (36) wurde mit einer sehr hohen Bildungsgeschwindigkeit von 86 erklärt.

2.5. Die Metallierung von 2-Ethoxybiphenyl

Da bisher die Struktur des metallierten 2-Ethoxybiphenyls (86) nicht bekannt war und auch Folgereaktionen nicht beschrieben sind, wurden drei Metallierungen von 86 durchgeführt. Einmal sollte die Metallierungsstelle bestimmt werden. Eine zweite Reaktion wurde angesetzt in der Hoffnung, eine dem 2-Ethoxyphenyllithium (33) ähnliche Kondensation zu finden. Sie wurde vor der Aufarbeitung zwei Monate lang aufbewahrt. Die dritte Metallierung schließlich sollte zeigen, daß 2-Ethoxyphenyllithium (33) 2-Ethoxybiphenyl (86) tatsächlich zu metallieren vermag.

2.5.1. Die Metallierung mit n-Butyllithium in Diethylether

Zum Nachweis der Metallierungsstelle wurde 2-Ethoxybiphenyl (86) mit einem Überschuß an n-Butyllithium in Diethylether fünf Stunden lang erhitzt. Dann wurde mit Deuteriumoxid umgesetzt und das Produkt destilliert. Mit Hilfe der ¹³C-Kernresonanzspektroskopie konnte eindeutig das Deuterium in 3-Stellung erkannt werden. Der Isotopengehalt wurde massenspektrometrisch zu über 93 % bestimmt.



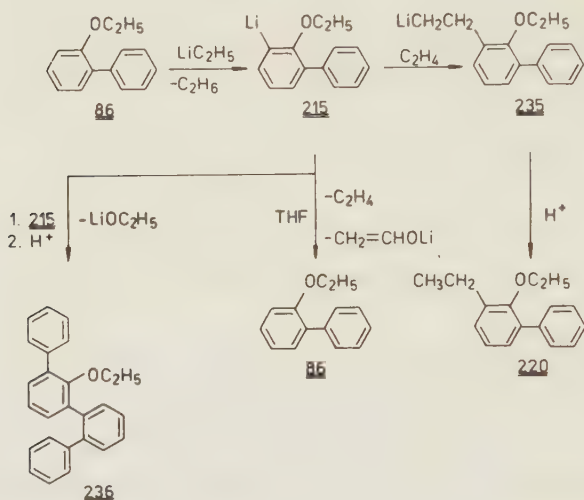
Mit diesem Experiment wurde gezeigt, daß 2-Ethoxybiphenyl in guten Ausbeuten metalliert wird, und zwar nur in 3-Stellung.

2.5.2. Die Metallierung mit Ethyllithium in THF

Um eventuelle Folgereaktionen der oben beschriebenen Metallierung zu untersuchen, wurde 86 mit kristallinem Ethyllithium im Molverhältnis 1 : 1 in THF ($c_{\text{O}}^{\text{EtLi}} = 0.6 \text{ mMol/ml THF}$) umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 68 Tagen bei Raumtemperatur wurde deuterolysiert. Es wurden 98.3 Flächen-Prozent deuteriumfreies 2-Ethoxybiphenyl (86) zurückgewonnen. 2-Ethoxy-3-ethyl-biphenyl (220) wurde nur in Spuren (0.003 Fl.-%), 2-Hydroxybiphenyl (237) überhaupt nicht gefunden. Zum Nachweis höherflüchtiger Reaktionsprodukte wurde die Probe sehr stark eingeengt und der Destillationsrückstand massenspektrometrisch untersucht. Es wurden neben 2-Ethoxybiphenyl (86) und 2-Ethoxy-3-ethyl-biphenyl (220) Spuren einer weiteren Substanz mit der Masse $M^+ = 358$ gefunden, deren Struktur ungeklärt ist. Anzeichen für Produkte (236) einer Kondensation zweier Moleküle 215 miteinander ließen sich nicht feststellen.

Es mußte geschlossen werden, daß die Lithiumverbindung 215 innerhalb von 68 Tagen quantitativ THF zersetzte. Eine Folgereaktion

außer der Ethyleneinlagerung hatte nicht stattgefunden.



2.5.3. Die Reaktion von 2-Ethoxyphenyllithium mit 2-Ethoxybiphenyl in THF- d_8

Um die in den vorangegangenen Kapiteln angenommene Metallierung von 2-Ethoxybiphenyl (86) durch 2-Ethoxyphenyllithium (33) zu beweisen, wurden die beiden Verbindungen im Molverhältnis 1 : 1 in THF- d_8 umgesetzt ($c_{\text{O}}^{\text{33}} = 3.4 \text{ mmol/ml THF-d}_8$). Nach 97 Tagen wurde die Reaktion durch Deuteriolyse unterbrochen. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung der Lösung:

Phenetol	25.86 Gew.-%, davon	41 % d_0 , 59 % d_1 ;
Ethylphenetol	0.07 " " "	64 % d_0 , 6 % d_1 , 26 % d_4 , 4 % d_5 ;

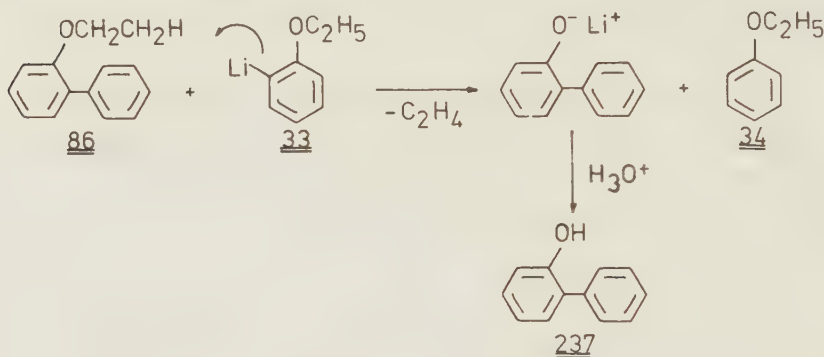
sec-Butylphenetol	0.11 Gew.-%, davon 82 % d_O , 18 % d_4 ;
Phenol	0.91 " , " 92 % d_O , 8 % d_1 ;
2-Ethoxybiphenyl	70.16 " , " 90 % d_O , 10 % d_1 ;
2-Ethoxy-3-ethyl-biphenyl	0.05 " , nicht auswertbar
2-Hydroxybiphenyl	2.84 " , 100 % d_O .

Zur Diskussion des Verhältnisses Ethylphenetol/sec-Butylphenetol und des Phenoldeuterierungsgrades sei auf die vorangegangenen Kapitel verwiesen. Die hier gefundenen Ergebnisse entsprachen ausgezeichnet den dort dargelegten Theorien.

Aus den Umsetzungen von 2-Ethoxyphenyllithium (33) war bekannt, daß sich 2-Ethoxybiphenyl (86) bildete, welches zu maximal 2/3 deuteriert sein konnte. Der Prozentsatz des durch Kondensation von 33 entstandenen 2-Ethoxybiphenyls errechnete sich leicht aus der Differenz von gefundenem 86 (und seinen Derivaten = 73.05 %) und eingesetztem 2-Ethoxybiphenyl (61.88 %) zu 11.17 %. Es konnten also maximal etwa 7.5 % deuteriertes 86 durch eine andere Reaktion als durch Metallierung von 86 entstanden sein. Da die Reaktion jedoch vorzeitig abgebrochen worden war - am Deuterierungsgrad des Phenols und der im Vergleich zu sec-Butylphenetol geringeren Ausbeute an Ethylphenetolkenntlich (Kap. 2.4.3.) - ist dieser Prozentsatz sicher zu hoch angenommen. Die Differenz zu dem gefundenen Deuterierungsgrad von 10 % ist als Beweis für die Metallierung von 86 durch 33 anzusehen.

Eine weitere Bestätigung ist der Nachweis des 2-Ethoxy-3-ethylbiphenyls (220). Bei der Metallierung von 2-Ethoxybiphenyl (86) mit Ethyllithium in THF war diese Substanz ebenfalls entstanden.

2-Ethoxyphenyllithium (33) spaltete - im Gegensatz zu den eingesetzten Alkylolithiumverbindungen - in einer Nebenreaktion auch die Ethergruppe des 2-Ethoxybiphenyls, was am Auftreten von 2-Hydroxybiphenyl (237) erkannt wurde.



2.5.4. Zusammenfassung der Ergebnisse

Es konnte gezeigt werden, daß 2-Ethoxybiphenyl (86) in etherischen Lösungsmitteln in der 3-Stellung metalliert wird. Das 2-Ethoxy-3-lithio-biphenyl (215) zersetzt THF innerhalb von 68 Tagen und ist damit wesentlich reaktiver als 2-Ethoxyphenyllithium (33), das innerhalb 163 Tagen noch nicht quantitativ abreagiert hatte (Kap. 2.4.3.). Die Lithiumverbindung 215 war in der Lage, Ethylen in die Kohlenstoff-Lithium-Bindung einzulagern. Sie kondensierte jedoch nicht wie 2-Ethoxyphenyllithium.

2-Ethoxyphenyllithium (33) spaltete die Ethergruppe des 2-Ethoxybiphenyls (86). Diese Reaktion wurde mit Alkylolithiumver-

bindungen nicht beobachtet.

2.6. Die Metallierung von Phenetol mit kristallinem
Ethyllithium in Diethylether-d₁₀

Bei einführenden Untersuchungen⁶¹⁾ hatte sich gezeigt, daß 2-Ethoxyphenyllithium (33) in Diethylether nur sehr schwer löslich ist. Es wurde daher nur eine Metallierung von Phenetol mit kristallinem Ethyllithium in Diethylether durchgeführt. Um die Reaktion ¹H-kernresonanzspektroskopisch verfolgen zu können, wurde sie in Decadeuteriodiethylether (Diethylether-d₁₀) vorgenommen.

Die Reaktionsmischung enthielt anfänglich 0.78 mMol Ethyllithium (75), 4.2 mMol Phenetol (34) und 0.5 ml Diethylether-d₁₀. Nach etwa drei Monaten war die Lösung erstarrt, so daß keine NMR-Spektren mehr erhalten wurden. Das Reaktionsgefäß wurde nach über drei Jahren geöffnet und die noch vorhandene Lithiumverbindung deuterolysiert.

In Tabelle 21 wurden die Konzentrationen der identifizierten Reaktionsprodukte mit ihren Deuterierungsgraden aufgeführt.

Tabelle 21: Konzentrationen in Gew.-% und Deuterierungsgrade
der Reaktionsprodukte nach der Metallierung von
Phenetol in Diethylether-d₁₀

Substanz	Konzentration	Deuterierungsgrad
	(Gew.-%)	(%)
Phenetol	97.56	88 % d_0 , 12 % d_1 ;
Ethylphenetol	1.07	96 % d_0 , 4 % d_4 ;
sec-Butylphenetol	0.02	nicht bestimmbar;
n-Butylphenetol	0.02	nicht bestimmbar;
Phenol	1.20	100 % d_0 ;
2-Ethoxybiphenyl	0.13	100 % d_0 .

Da jedoch ein großer Überschuß an Phenetol eingesetzt worden war, mußte die Netto-Reaktionsausbeute berechnet werden. Diese Werte sind in Tabelle 22 zusammengestellt.

Tabelle 22: Netto-Reaktionsausbeute nach der Metallierung von Phenetol in Diethylether- d_{10}

Substanz	Konzentration
	(Gew.-%)
Ethylphenetol	5.75
sec-Butylphenetol	0.12
n-Butylphenetol	0.12
Phenol	6.46
2-Ethoxybiphenyl	0.68

Das metallierte Phenetol hatte weitgehend unter Phenol-Bildung reagiert, und das dabei entstandene Ethylen war fast vollständig eingelagert worden. Die Summe der Ethyleneinlagerungsprodukte stimmt gut mit der Phenolkonzentration überein (Ethylphenetol + sec-Butylphenetol $\times$ 2 + n-Butylphenetol $\times$ 2 = 6.23 %). Da wenig Ethylen- d_4 -Einschiebungsprodukt gefunden wurde, war die

Spaltung des Diethylethers-d₁₀ nur von sehr untergeordneter Bedeutung. Auch die Ausbeute an undeutertem Phenetol (ca. 6 %, da maximal 18 % des Eingesetzten metalliert worden waren) stimmt gut mit der Phenolkonzentration überein. Da bei den Reaktionen in THF und THF-d₈ festgestellt wurde, daß sowohl die durch Ethyleneinschiebung entstehenden primären Lithiumverbindungen 44, 45 und 82 als auch die bei der Kondensation zweier Moleküle 33 intermediär gebildete aromatische Lithiumverbindung 85 rasch Phenetol metallierten, wurde durch diese Reaktionen immer neues 2-Ethoxyphenyllithium (33) zurückgebildet. Damit lag nach über drei Jahren noch der überwiegende Teil (2/3) des durch Ethyllithium metallierten Phenetols als 2-Ethoxyphenyllithium vor.

Die sehr geringe Ausbeute an 2-Ethoxybiphenyl (86) könnte damit erklärt werden, daß 2-Ethoxyphenyllithium (33) in Diethylether überwiegend tetramer vorliegt.

2.7. Die Reaktion von 2-Ethoxyphenyllithium in Diethylether

Zur zeitlichen Verfolgung der Reaktion von 2-Ethoxyphenyllithium (33) in Diethylether wurden 35 mmol 33 nach der Methode von Seebach und Neumann⁴³⁾ hergestellt und in 50 ml Diethylether suspendiert. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur heftig gerührt. Zu verschiedenen Zeiten wurden, abwechselnd aus der überstehenden klaren Lösung und der Suspension, Proben entnommen und hydrolysiert oder deuterolysiert. Schon in der vierten Probe (am 13. Tag) konnte das anfänglich gebildete 2-Ethoxybiphenyl (86) nicht mehr nachgewiesen werden. Dafür war eine neue Substanz mit der gleichen Masse (m/e = 198) aber deutlich unter-

schiedlicher gaschromatographischer Retentionszeit entstanden. Die Struktur dieser Verbindung blieb ungeklärt, nachdem gezeigt werden konnte, daß es sich weder um 2-Hydroxy-3-ethyl-biphenyl noch um 2-Hydroxy-2'-ethyl-biphenyl handelte. Eine Auswertung des Ansatzes über den 6. Tag hinaus ist daher nicht möglich.

In Tabelle 23 sind die bereits auf den konstanten Wert der Konzentration von 2,2'-Diethoxybiphenyl (227) normierten Konzentrationen der Reaktionsprodukte aus den ersten drei Proben zusammengestellt.

Tabelle 23: Normierte Konzentrationen in Gew.-% der Reaktionsprodukte der Reaktion von 2-Ethoxyphenyllithium in Diethylether.

Probe	A	B	C
	Lösung	Lösung	Suspension
Reaktionszeit (Tage)	1	3	6
aufgearbeitet mit	H ₂ O	H ₂ O	D ₂ O
Phenetol	96.32	97.65	96.04, davon 8 % d _O , 92% d ₁ ;
Ethylphenetol	0.03	0.08	0.04
Phenol	0	0.03	0.04
2-Ethoxyphenol	1.26	0.77	0.86
2-Ethoxybiphenyl	0.38	0.36	0.32, davon 23 % d _O , 77% d ₁ ;
2,2'-Diethoxybiphenyl	1.00	1.00	1.00
Silanol-196	1.01	0.11	1.70

Nach 6 Tagen hatten erst 8 % des eingesetzten 2-Ethoxyphenyllithiums (33) mit Diethylether reagiert. Entsprechend gering war die Ausbeute an Phenol, das nach den Ergebnissen in THF ja erst aus Phenetol (34) gebildet wird. Ebenfalls sehr niedrig war die Konzentration an Ethylphenetol, da Ethylen nur durch Spaltung

von Phenetol oder Diethylether freigesetzt wird.

Trotz des hohen Deuterierungsgrades des 2-Ethoxybiphenyls (86) war es nicht möglich zu entscheiden, ob es sich um 2-Ethoxy-3-deuterio-biphenyl (213) oder 2-Ethoxy-2'-deuterio-biphenyl (212) handelte.

2-Ethoxyphenol (87) wurde beim Entnehmen der Proben durch Oxidation der Lithiumverbindung 33 gebildet. Seine Konzentration schwankte daher geringfügig.

Die nachgewiesenen Konzentrationsunterschiede des Silanol-196 (228) beruhten wahrscheinlich auf der Kondensation dieser Verbindung während der Aufarbeitung. Das dabei entstehende Bis-(2-ethoxyphenyl)-tetramethyl-siloxan war gaschromatographisch nicht mehr nachzuweisen.

2.8. Die Metallierung von Phenetol in Benzol

Bei der Darstellung des kristallinen Ethyllithiums⁸⁰⁾ fiel als Mutterlauge eine benzolische Lösung von Ethyllithium an, die für die folgenden Reaktionen verwendet wurde. Die Konzentration des Ethyllithiums wurde durch Doppeltitration nach Gilman und Haubein⁹³⁾ bestimmt. In Tabelle 24 sind die eingesetzten Mengen der Reaktanten, die Reaktionszeit und -temperatur sowie die Aufarbeitungsmethode zusammengestellt.

Tabelle 24: Reaktionsbedingungen bei der Metallierung von
Phenetol mit Ethyllithium in Benzol

Probenbezeichnung	B 1	B 2	B 3	B 4
Ethyllithium (mMol)	29	19	7.8	3.8
Phenetol (mMol)	76	15.8	7.8	7.8
Benzol (ml)	50	50	100	10
Reaktionszeit (Tage)	6.5	130	18	1099
Reaktionstemp. (°C)	20 ^{a)}	20	20	20
Aufgearbeitet mit	CO ₂	CO ₂	D ₂ O	D ₂ O

a) nach 5 Tagen 80° C.

Die mit Kohlendioxid umgesetzten Proben ("B 1" und "B 2") waren in Neutral-, Phenol- und Säurefraktion getrennt worden. Die Phenol- und die Säurefraktion wurden mit Diazomethan umgesetzt.

2.8.1. Ergebnisse

Die nachgewiesenen Reaktionsprodukte sind in Tabelle 25 aufgeführt. Die angegebenen Konzentrationen verstehen sich - falls nicht anders angegeben - in Gewichts-Prozent.

Tabelle 25: Konzentrationen in Gew.-% der Reaktionsprodukte der
Metallierung von Phenetol mit Ethyllithium in Benzol

Probenbezeichnung	B 1.a ^{a)}	B 2	B 3	B 4
1. Neutralfraktion				
Phenetol	40.56	97.27	97.98 ^{b)}	99.51 ^{c)}
Ethylphenetol	18.79	0.25	0.25	0.33
sec-Butylphenetol	1.41			
Phenol		0.31 ^{d)}	0.31	0.16
2-Ethoxyphenol	6.41 ^{d)}			
Ethoxybiphenyl	11.57	1.47	1.45	
2,2'-Diethoxybiphenyl	10.72	0.70		
2-Hydroxy-2'-ethoxy- biphenyl	10.55			
2. Phenolfraktion				
Gewicht (g)	0.532	0.163	entfällt	
Phenol	3.16	32.77 ^{d)}		
2-Ethoxyphenol	39.53 ^{d)}	67.23		
Ethoxybenzoesäure- methylester	57.31			
3. Säurefraktion				
Gewicht (g)	0.563	0.121	entfällt	
Ethoxybenzoesäure- methylester ^{e)}	99.19	0 ^{f)}		

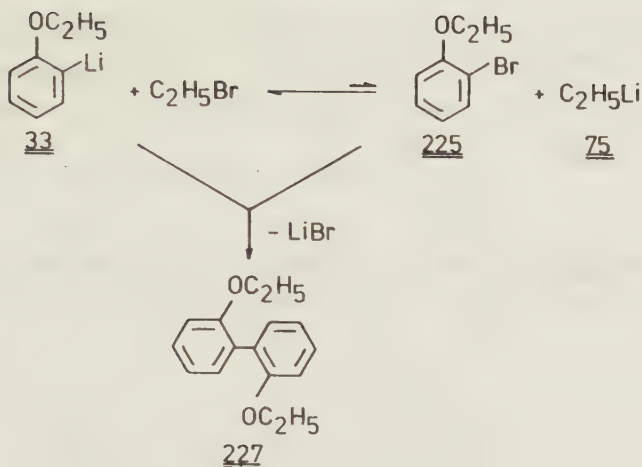
a) Die Probe wurde vor der Analyse sehr stark eingeengt, da ursprünglich nur Phenetol (> 99 %) nachweisbar war; sie enthielt zusätzlich Spuren (< 0.2 Fl.-%) von 1-(2-Ethoxyphenyl)-ethanol, 1-(2-Ethoxyphenyl)-diethylether, 2,2'-Diethoxybenzophenon;

- b) zu 97 % Phenetol-d₁;
- c) zu 73 % Phenetol-d₁;
- d) Phenol und 2-Ethoxyphenol waren häufig auch in der Neutralfraktion nachweisbar;
- e) Flächen-Prozent!
- f) enthielt nur Substanzen der Neutralfraktion (durch Vergleich der Retentionszeiten).

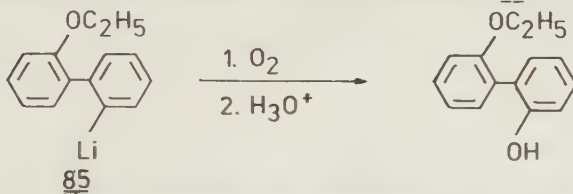
2.8.2. Diskussion der Ergebnisse

Völlig überraschend war die Bildung von 2,2'-Diethoxybiphenyl (227) in den Proben "B 1" und "B 2". Weder in Diethylether noch in THF war diese Verbindung gefunden worden. Zum Unterschied der Metallierungen in THF und Diethylether wurde jedoch bei der Metallierung in Benzol die Mutterlauge der Ethyllithiumherstellung eingesetzt. Es war daher nicht auszuschließen, daß die Reaktionslösungen noch Ethylbromid von der Herstellung in Spuren enthielten. In der Literatur⁴⁶⁾ gibt es Hinweise dafür, daß die Umsetzung von Arylhalogeniden mit Alkylolithiumverbindungen nur zu einem Gleichgewicht führt, das jedoch weit auf der Seite der Aryllithiumverbindung liegt. Im vorliegenden Falle könnte jedoch durch die sehr hohe Konzentration an 2-Ethoxyphenyllithium (33) auch bei sehr kleiner Gleichgewichtskonstante mit Ethylbromid aus 33 2-Bromphenetol (225) entstanden sein, das dann rasch mit 2-Ethoxyphenyllithium (33) zu 2,2'-Diethoxybiphenyl (227) koppelte.

Die Spaltung einer der beiden Ethergruppen in 227 führte zum ebenfalls in "B 1" nachgewiesenen 2-Ethoxy-2'-hydroxy-biphenyl.



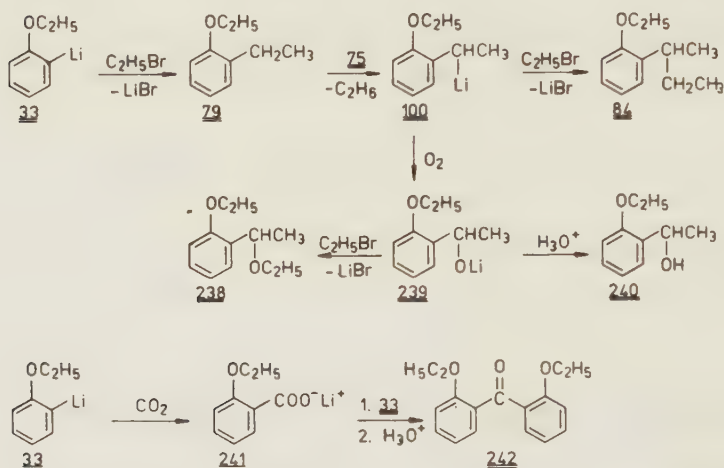
Auch eine Oxidation der Lithiumverbindung 85 wäre denkbar:



Auch in Probe "B 4" scheint Ethylbromid enthalten gewesen zu sein. Es wurde mehr Ethylphenetol gebildet als der Ausbeute an Phenol entspricht. Ethylphenetol muß also auch - wenigstens zum Teil - durch Kopplung entstanden sein. Das sec-Butylphenetol (84) wurde nur in Probe "B 1" nachgewiesen. Es kann durch Kopplung von 1-(2-Ethoxyphenyl)-ethylolithium (100) mit Ethylbromid entstanden sein.

Am Auftreten von 2-Ethoxyphenol (87) in Probe "B 1" und "B 2" erkennt man, daß Luft in die Apparatur gelangt war. Ein weiteres Oxidationsprodukt könnte das 1-(2-Ethoxyphenyl)-ethanol (240) sein. Sein Lithiumsalz (239) hat wahrscheinlich in einer

"Williamson-Synthese" mit Ethylbromid zu 1-(2-Ethoxyphenyl)-
(238)
diethylether reagiert. Er wurde in "B 1" ebenfalls nachgewiesen.
Das 2,2'-Diethoxybenzophenon (242) ist ein Nebenprodukt der
Carboxylierung.



Die Metallierung von Phenetol (34) mit Ethyllithium verlief in Benzol nahezu quantitativ. Nach der Deuteriolyse fand man in Probe "E 3" 97 % Phenetol- d_1 . Das gebildete 2-Ethoxyphenyllithium (33) ist in Benzol schwer löslich und bildet einen voluminösen Niederschlag. Die Ausbeuten an nachweisbaren Reaktionsprodukten waren daher gering. Dies ist besonders augenfällig bei der Phenolausbeute. Selbst in der Probe mit einem Überschuß an Ethyllithium wie auch in der Probe, die über 3 Jahre reagieren konnte, war keine höhere Phenolkonzentration feststellbar. Da 33 in Benzol schwer löslich ist, scheint die Spaltung von Phenetol nur durch Ethyllithium geschehen zu sein.

Die Kondensation zweier Moleküle 2-Ethoxyphenyllithium (33)

zu 2-Ethoxy-2'-lithio-biphenyl (85) dagegen fand auch in Benzol statt.

2.8.3. Zusammenfassung der Ergebnisse

Obwohl Phenetol in Benzol nahezu quantitativ metalliert wurde, waren die Ausbeuten an nachweisbaren Folgeprodukten der Metallierung gering. Dies wurde auf die schlechte Löslichkeit der Lithiumverbindung 33 in Benzol zurückgeführt. Die Spaltung des Phenetols (34) schien nur durch Ethyllithium bewirkt worden zu sein, da man auch nach 3 Jahren Reaktionszeit keine wesentlich höhere Phenolausbeute erhielt.

Durch die Verwendung der benzolischen Mutterlauge der Ethyllithiumherstellung wurde vermutlich Ethylbromid in die Reaktionslösungen eingeschleppt. Diese Verunreinigung bewirkte eine Anzahl Nebenreaktionen, für die eine Erklärung gegeben wurde.

2.9. Die Reaktion von 2-Ethoxyphenyllithium in Benzol bei Anwesenheit von Tetramethylethylendiamin (TMEDA) als Komplexbildner

Die Metallierung von Phenetol (34) in Benzol hatte gezeigt, daß 2-Ethoxyphenyllithium (33) in Benzol nur schwer löslich ist, und selbst nach über drei Jahren nur geringe Mengen an Folgeprodukten nachgewiesen werden konnten. Deshalb sollte versucht werden, die Lithiumverbindung 33 durch Zugabe von TMEDA als Komplexbildner in Lösung zu bringen. In zwei Vorversuchen ("TMEDA 1" und "TMEDA 2") wurde überraschenderweise Biphenyl (245) gefunden, was auf die Bildung von Dehydrobenzol (29) hinwies. Daher wurde

einem weiteren Ansatz Anthracen (243) zugesetzt, um die Zwischenstufe abzufangen. Anthracen (243) reagiert bekanntlich⁹⁴⁾ mit Dehydrobenzol (29) in einer ($\pi_{2s} + \pi_{4s}$)-Cycloaddition ("Diels-Alder-Reaktion") zu Triptycen (244).

Die Reaktionen des TMEDA mit metallorganischen Verbindungen wurden bereits in Kapitel 1.2. erwähnt.

Zur Bereitung der Proben "TMEDA 1" und "TMEDA 2" wurde der nach der Methode von Seebach und Neumann⁴³⁾ erhaltene Niederschlag von 2-Ethoxyphenyllithium (33) in Benzol suspendiert. Der Probe "TMEDA 1" wurde eine einfach molare Menge TMEDA zugesetzt; die Suspension klärte sich nicht. Der zweiten Probe ("TMEDA 2") wurde TMEDA bis zur klaren Lösung zugegeben; man benötigte etwa die doppelte Molmenge. In beiden Fällen verlief die Komplexbildung unter positiver Wärmetönung. Die Probe "TMEDA 3" sollte kernresonanzspektroskopisch untersucht werden. Sie wurde daher mit einer Mischung aus Benzol und Cyclohexan- d_{12} (als interne Locksubstanz) bereitet. Ihr wurde etwas mehr als die zweifache Molmenge TMEDA zur klaren Lösung zugesetzt. Die letzte Probe ("TMEDA 4") sollte den Beweis der Dehydrobenzol-Zwischenstufe liefern. Ihr wurde daher - wiederum in Benzol als Lösungsmittel - etwas Anthracen (243) beigegeben.

In Tabelle 26 sind die Anfangskonzentrationen und die Reaktionszeiten der Ansätze zusammengestellt. Alle Proben wurden bei Raumtemperatur gerührt und nach der angegebenen Zeit deuterolysiert.

Tabelle 26: Anfangskonzentrationen und Reaktionszeiten der Umsetzungen von 2-Ethoxyphenyllithium in Benzol mit TMEDA als Komplexbildner

Probenbezeichnung	TMEDA 1	TMEDA 2	TMEDA 3	TMEDA 4 ^{a)}
Ethoxyphenyllithium (mmol)	17	17	5.95	9.9
TMEDA (mmol)	17	34	13	26
Benzol (ml)	20	50	2 ^{b)}	50
Verhältnis <u>33</u> /TMEDA	1 : 1	1 : 2	1 : 2.2	1 : 2.6
Konz. <u>33</u> /ml Benzol	0.85	0.34	1.98 ^{c)}	0.20
Reaktionszeit (Tage)	125	125	280	69

a) enthielt zusätzlich 100 mg Anthracen;

b) enthielt zusätzlich 1 ml Cyclohexan-d₁₂;

c) unter Berücksichtigung des Zusatzes (vgl. Anm. b)!).

2.9.1. Ergebnisse

Die Analyse der aufgearbeiteten Reaktionslösungen erfolgte wie in Kapitel 2.2. beschrieben. Die Probe "TMEDA 4" wurde stark eingengt und der Rückstand an Kieselgel mit Tetrachlorkohlenstoff chromatographiert. Die ersten beiden Fraktionen wurden massenspektrometrisch analysiert. Sie enthielten Triptycen (244). Die Konzentrationen in Gewichtsprozent der gaschromatographisch nachgewiesenen Reaktionsprodukte sind in Tabelle 27 aufgelistet. Die Deuterierungsgrade der Verbindungen wurden in Tabelle 28 zusammengefaßt.

Tabelle 27: Konzentrationen in Gew.-% der Reaktionsprodukte der Umsetzung von 2-Ethoxyphenyllithium in Benzol/TMEDA

Probenbezeichnung	TMEDA 1 ^{a)}	TMEDA 2 ^{a)b)}	TMEDA 3	TMEDA 4 ^{c)}
Phenetol	97.90	95.74	84.47	90.78
Ethylphenetol	0.04	0.11	0.78	0
sec-Butylphenetol	0.01	0.05	0.08	0
N,N-Dimethylanilin	0	0.05	0.97	0
Phenol	0.56	0.56	3.34	3.57
2-Ethoxyphenol	0	0.20	0	0
Biphenyl	0.03	0.41	1.16	0.14
2-Ethoxybiphenyl	0.31	1.80	8.35	0.40
2,2'-Diethoxybiphenyl	1.00	1.00	0.85	0.53
Silanol-196	0.15	0.98	0	0

a) Probe wurde auf 2,2'-Diethoxybiphenyl = 1.00 Gew.-% normiert;

b) zusätzlich nachweisbar waren:

2-tert-Butylphenetol (0.03 Gew.-%), wahrscheinlich eingeschleppte Verunreinigung!

2-N,N-Dimethylaminophenol (0.25 Fl.-%)

N-Phenyl-N,N',N'-trimethyl-ethylendiamin (0.26 Fl.-%).

c) gaschromatographisch waren 1.71 Gew.-% Anthracen nachweisbar; Triptycen wurde nicht gaschromatographisch nachgewiesen, deshalb wurde keine Ausbeute aufgeführt.

Tabelle 28: Deuterierungsgrade (%) der Reaktionsprodukte aus
Tabelle 27

Tabelle 28 (Fortsetzung)

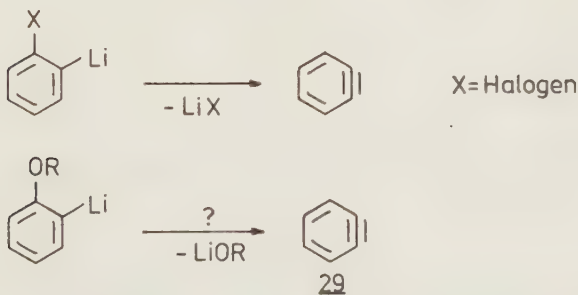
Probenbezeichnung	TMEDA 1	TMEDA 2	TMEDA 3	TMEDA 4
Phenetol-d ₀	6	50	30	80
Phenetol-d ₁	94	50	70	20
2-Ethoxybiphenyl-d ₀	100	100	54	100
-d ₁			46	

In weiteren Substanzen war Deuterium nicht nachweisbar.

2.9.2. Diskussion der Ergebnisse

2.9.2.1. Die Bildung von Dehydrobenzol und Biphenyl

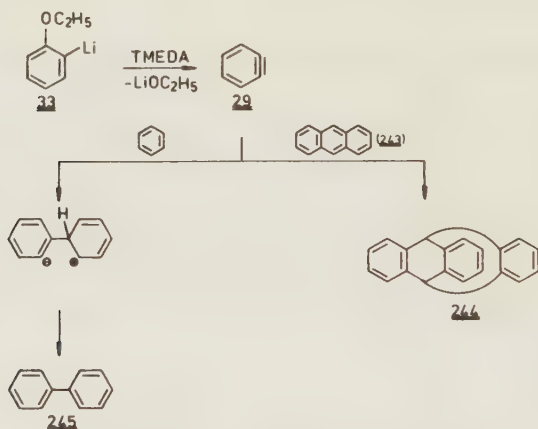
Die Bildung von Dehydrobenzol (29) aus metallierten Benzolderivaten ist für 2-Halogeno-phenyllithium durch viele Experimente belegt^{95a}). Die Abspaltung von Lithium-alkoxyolat aus metallierten Alkyl-phenyl-ethern ist dagegen bisher nur einmal postuliert⁷⁸), jedoch noch nicht eindeutig nachgewiesen worden^{95b}).



Schaller⁷⁹) konnte für R = Methyl sogar nachweisen, daß die Bildung von Biphenyl-Derivaten nicht über eine Dehydrobenzolzwi-

schenstufe verläuft.

Es ist bekannt^{95c)}, daß Dehydrobenzol (29) mit Benzol zu Biphenyl reagiert. Das Auftreten von Biphenyl (245) in den ersten Ansätzen ("TMEDA 1" und "TMEDA 2") war also ein Hinweis auf die Dehydrobenzolbildung aus mit TMEDA komplexiertem 2-Ethoxyphenyllithium (33). Durch den Zusatz von Anthracen (243) konnte diese Zwischenstufe (29) tatsächlich als Triptycen (244) nachgewiesen werden.

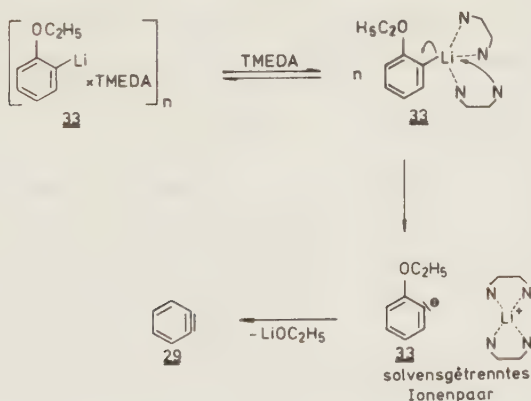


Weitere Reaktionsprodukte des Dehydrobenzols werden weiter unten diskutiert.

Bereits bei der Herstellung der Lösungen war aufgefallen, daß offensichtlich 2 Mol TMEDA zur Komplexierung von 2-Ethoxyphenyllithium (33) benötigt werden. Im Gegensatz dazu bilden die meisten untersuchten Lithiumverbindungen 1 : 1-Komplexe mit TMEDA³⁶⁾.

Es darf angenommen werden, daß 2-Ethoxyphenyllithium (33) - ähn-

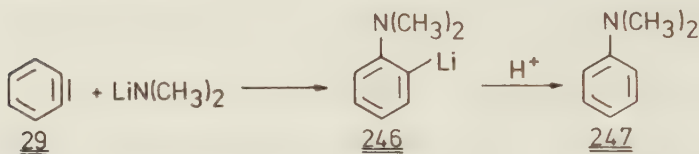
lich wie 2-Fluorophenyllithium³³⁾ - in Kohlenwasserstoffen hexamer oder tetramer vorliegt. Auch der 1 : 1-Komplex mit TMEDA ist wahrscheinlich noch aggregiert. Bei Zugabe von mehr TMEDA zerfallen die Aggregate vermutlich teilweise in monomere Komplexe, die die unten angegebene Struktur haben könnten. Das Lithiumatom wird in diesen Komplexen von drei Stickstoffatomen aus zwei Molekülen TMEDA und von der 2-Ethoxyphenylgruppe koordiniert. Es ist einsehbar, daß diese Komplexe leicht ionisiert werden. Dabei wird die durch die 2-Ethoxyphenylgruppe besetzte Koordinationsstelle des Lithiumions durch das - in räumlicher Nähe befindliche - vierte Stickstoffatom des TMEDA eingenommen. Das Anion des nunmehr "solvensgetrennten Ionenpaares" könnte leicht Ethanolat eliminieren und in Dehydrobenzol (29) übergehen.



2.9.2.2. Die Bildung weiterer Reaktionsprodukte des Dehydrobenzols

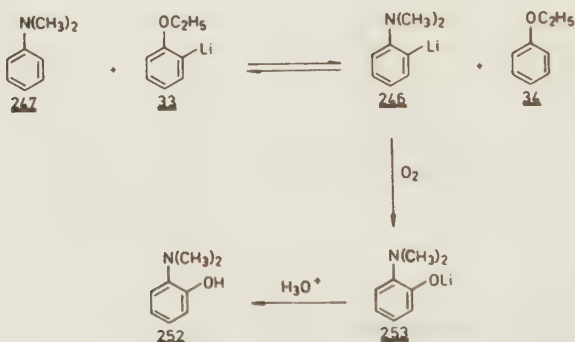
Dehydrobenzol (29) addiert bekanntlich auch Amine und Amide^{95d)}. Die Zersetzung von TMEDA durch 2-Ethoxyphenyllithium (33) lie-

ferte Lithium-N,N-dimethylamid (vgl. Kap. 1.2.), das sich an Dehydrobenzol (29) zu 2-(N,N-dimethylamino)-phenyllithium (246) addieren konnte.

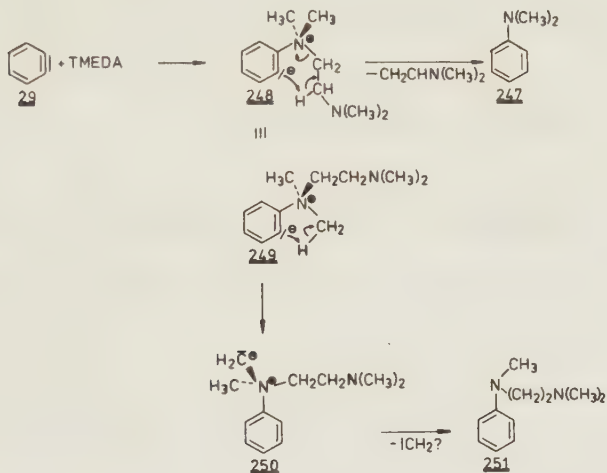


Ein anderer Weg zu 247 wäre die direkte Addition von TMEDA an Dehydrobenzol (29). Das intermediär gebildete Betain (248) würde dann Dimethylvinylamin abspalten.

Zwischen N,N-Dimethylanilin und 2-Ethoxyphenyllithium besteht möglicherweise ein Ummetallierungsgleichgewicht, das auch zur Lithiumverbindung 246 führt. Das Oxidationsprodukt dieser Verbindung, 2-(N,N-Dimethylamino)-phenol (252), wurde in Probe "TMEDA 2" nachgewiesen.

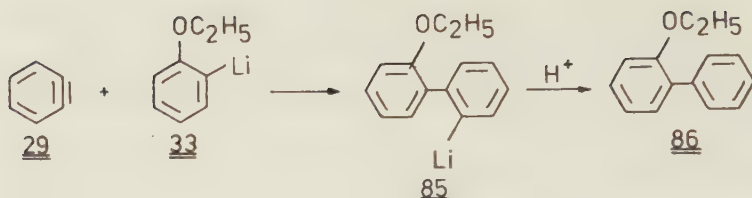


Die Bildung von N-Phenyl-N,N',N'-trimethyl-ethylendiamin (251) ist nur durch eine direkte Addition von Dehydrobenzol (29) an TMEDA zu erklären. In Analogie zu bekannten Ergebnissen^{95d)} wird folgender Mechanismus vorgeschlagen. Das danach gebildete Ylid 250 könnte Methylen auf andere Moleküle übertragen. Es wurden jedoch keine Produkte nachgewiesen.



2.9.2.3. Die Bildung von 2-Ethoxybiphenyl

Da bekannt ist^{95e)}, daß sich Dehydrobenzol rasch in polare Bindungen einschleibt, war bei den hier besprochenen Reaktionen neben der Bildung von 2-Ethoxybiphenyl durch Kondensation zweier Moleküle 33 auch eine Addition von 33 an Dehydrobenzol (29) möglich (Dehydrobenzol-Mechanismus). Eine Unterscheidung der Mechanismen in Benzol/TMEDA war allerdings noch nicht möglich.



Der Deuterierungsgrad des 2-Ethoxybiphenyls beruht wahrscheinlich auf der Deuteriolyse von 2-Ethoxy-3-lithio-biphenyl (215).

2.9.2.4. Die anderen Reaktionsprodukte

Auch in den hier besprochenen Reaktionslösungen waren Ethylphenetol (79), sec-Butylphenetol (84) und Phenol (35) entstanden. Es ist z. Zt. noch nicht möglich, Aussagen über den Einfluß des TMEDA auf die Ausbeuten an diesen Substanzen zu machen. Vergleicht man z. B. die Nettoausbeuten bei den beiden Proben "TMEDA 3" und "THF 11", so könnten die Abweichungen auch durch die verschiedenen Anfangskonzentrationen bedingt gewesen sein (Tabelle 29).

Tabelle 29: Vergleich der Nettoreaktionsausbeuten in Gew.-% von Reaktionen in THF-d₈ und Benzol/TMEDA

Probenbezeichnung	TMEDA 3	THF 11
Anfangskonz. <u>33</u> (mMol/ml)	1.98	1.23
Reaktionszeit (Tage)	280	278
Ethylphenetol	6.19	2.47
sec-Butylphenetol	0.66	1.11
Phenol	26.61	32.03
2-Ethoxybiphenyl	<u>66.54</u>	<u>64.39</u>
	100.00	100.00

2.9.3. Zusammenfassung der Ergebnisse

Bei der Reaktion von 2-Ethoxyphenyllithium (33) in Benzol mit TMEDA als Komplexbildner wurde die Bildung von Dehydrobenzol aus der Lithiumverbindung 33 anhand seiner Reaktionsprodukte mit Benzol - Biphenyl - und mit Anthracen - Triptycen - nachgewiesen. Es wurde versucht, die - bisher noch nicht bekannte - Abspaltung von Lithiumethanolat aus dem metallierten Phenetol durch die komplexierenden Eigenschaften des TMEDA zu erklären. Dabei wurde ein solvensgetrenntes Ionenpaar postuliert.

Daneben wurden N,N-Dimethyl-anilin und N-Phenyl-N,N',N'-trimethylethylen-diamin in den Reaktionslösungen gefunden und Mechanismen für deren Entstehung aus Dehydrobenzol und TMEDA - in Anlehnung an bekannte Reaktionen ähnlicher Verbindungen - vorgeschlagen.

Für die Bildung von 2-Ethoxybiphenyl wurde - neben dem in THF vorgeschlagenen "Kondensations-Mechanismus" - ein weiterer, in der Literatur bereits postulierter Mechanismus als wahrscheinlich erachtet. Jedoch war es noch nicht möglich, die beiden Mechanismen in den hier besprochenen Proben zu unterscheiden.

Auch die bereits aus den Reaktionen von 2-Ethoxyphenyllithium in THF bekannten Reaktionsprodukte wurden nachgewiesen. Die Ausbeuten in Benzol/TMEDA unterschieden sich nicht signifikant von denen in THF. Der Einfluß des TMEDA auf ihre Bildung kann daher noch nicht abgeschätzt werden.

2.10. Die Metallierung mit Ethyllithium in Phenetol als Lösungsmittel

Die Metallierungen mit kristallinem Ethyllithium in Phenetol als Lösungsmittel ergaben bereits nach wenigen Stunden einen dichten Niederschlag⁶¹⁾, der durch getrenntes Carboxylieren von überstehender Lösung und Niederschlag als 2-Ethoxyphenyllithium (33) erkannt wurde. Während nach 12 Stunden durch Carboxylieren noch Ethyllithium (als Propionsäure) nachweisbar war, schien die Umsetzung nach 72 Stunden bereits vollständig⁶¹⁾. Anzeichen für eine Metallierung in 3- oder 4-Stellung⁵⁴⁾ wurden nie gefunden. Eine gasvolumetrische Überwachung der Metallierungsreaktion ergab innerhalb der ersten 7,5 Stunden eine gute Übereinstimmung mit einem bimolekularen Mechanismus⁶¹⁾.

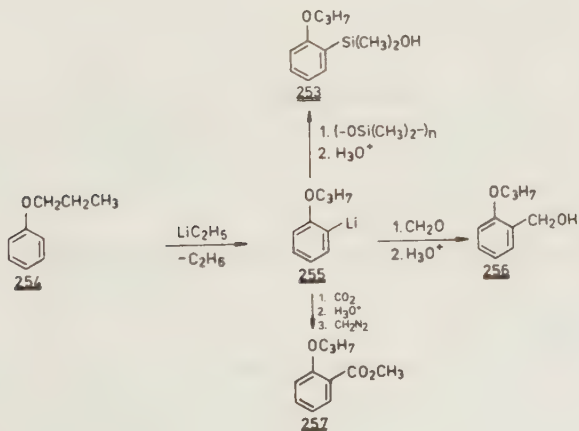
An Reaktionsprodukten wurden Phenol und Ethylphenetol nur in Spuren gefunden. Eine Auswertung der Ausbeuten war jedoch wegen der hohen Verdünnungen (bis zu 0.4 mMol/ml), in denen gearbeitet werden mußte, nicht durchführbar. 2-Ethoxybiphenyl (84) konnte ebensowenig nachgewiesen werden wie 2,2'-Diethoxybiphenyl (227)⁶¹⁾.

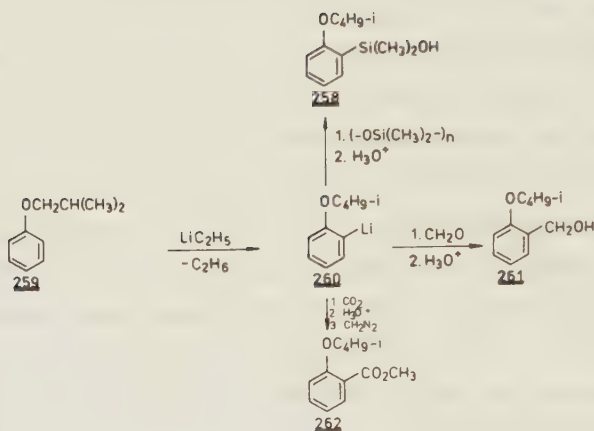
Es muß angenommen werden, daß 2-Ethoxyphenyllithium (33) in Phenetol tetramer oder hexamer vorliegt. Aus beiden Aggregatformen wäre eine Spaltung und eine Ethyleneinlagerung denkbar, jedoch nicht die Bildung von 2-Ethoxybiphenyl (84).

Wegen der großen analytischen Probleme beim Arbeiten in hohen Verdünnungen - wie sie notwendig gewesen wären, um homogene Lösungen von 33 in Phenetol zu erhalten - wurden die Umsetzungen in Phenetol als Lösungsmittel in der hier vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt.

2.11. Die Metallierung anderer Alkyl-phenyl-ether mit kristallinem Ethyllithium in THF und THF-d₈

Mit der Zielsetzung festzustellen, inwieweit die Abwandlung der Alkylgruppe von Alkyl-phenyl-ethern einen Einfluß auf das Verhältnis von Metallierung und Etherspaltung bedingt, wurden n-Propyl-phenyl-ether (254) und iso-Butyl-phenyl-ether (259) mit kristallinem Ethyllithium in THF und THF-d₈ umgesetzt⁹⁶⁾. Nach bis zu 80 Tagen bei Raumtemperatur oder bei der Rückflußtemperatur des Lösungsmittels wurden die Reaktionen durch Umsetzen mit Kohlendioxyd oder Formaldehyd abgebrochen. Obwohl ¹H-kernresonanzspektroskopische Untersuchungen recht gute Metallierungsausbeuten erwarten ließen, wurden die Alkoxy-benzoesäure-ester (257, 262) bzw. die Alkoxy-benzylalkohole (256, 261) jeweils nur in Spuren nachgewiesen⁹⁶⁾. Auch die Phenolausbeuten waren bei allen Umsetzungen äußerst gering⁹⁶⁾. Außer den Reaktionsprodukten der metallierten Ether 254 und 259 mit Schliffett (253, 258) konnten keine Folgeprodukte der Metallierung festgestellt werden.





Jeweils eine Probe der beiden Ether in THF und THF- d_8 wurde über drei Jahre aufbewahrt und dann nach der Deuteriolyse gaschromatographisch und gaschromatographisch-massenspektrometrisch untersucht. In Tabelle 30 sind die Anfangskonzentrationen und die Lösungsmittel dieser Proben zusammengestellt.

Tabelle 30: Anfangskonzentrationen und Lösungsmittel der Metallierung von n-Propyl-phenyl-ether und iso-Butyl-phenyl-ether mit kristallinem Ethyllithium

Probenbezeichnung	Prop 1	Prop 2	But 1	But 2
Ethyllithium (mMol)	0.47	1.01	1.91	0.97
n-Propyl-phenyl-ether (mMol)	3.57	3.57	-	-
iso-Butyl-phenyl-ether (mMol)	-	-	3.91	3.91

Tabelle 30: (Fortsetzung)

Probenbezeichnung	Prop 1	Prop 2	But 1	But 2
THF (ml)	0.5	-	0.5	-
THF-d ₈ (ml)	-	0.5	-	0.5
Anfangs-Konz. an Ethyllithium (mMol/ml)	0.94	2.02	3.82	1.94

2.11.1. Ergebnisse2.11.1.1. Ergebnisse der Metallierung von n-Propyl-phenyl-
ether

In Tabelle 31 sind die identifizierten Reaktionsprodukte der Metallierung von n-Propyl-phenyl-ether (254) mit kristallinem Ethyllithium in THF und THF-d₈ mit ihren Konzentrationen in Gewichts-Prozent aufgeführt, wie auch die - auf die Menge maximal metallierten n-Propyl-phenyl-ether bezogene - "Nettoausbeute". Für die Produkte der Metallierung in THF-d₈ wurde zusätzlich der Deuterierungsgrad angegeben.

Die Identifikation von 2-Propoxy-n-butylbenzol (264), 2-Propoxy-sec-butylbenzol (272) und 3-(2-Propoxyphenyl)-pentan (280) erfolgte nur nach den Massenspektren der Verbindungen. Analogien zu den 2-Ethoxy-alkyl-benzolen dienten zur Interpretation. Alle anderen Substanzen konnten gaschromatographisch durch Zumischen einer kleinen Menge authentischer Verbindungen zur Reaktionslösung nachgewiesen werden.

Die stoffspezifischen Korrekturfaktoren der Verbindungen, die nicht auf unabhängigem Wege dargestellt worden waren, wurden

durch lineare Extrapolation aus den Ethoxy-substituierten ermittelt (vgl. Kap. 4.2.1.).

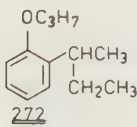
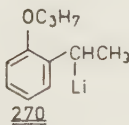
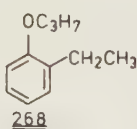
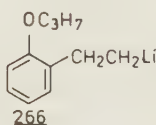
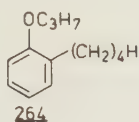
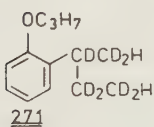
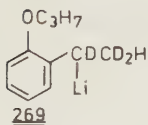
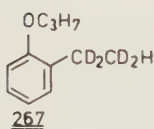
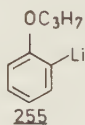
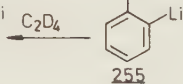
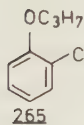
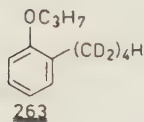
Tabelle 31: Reaktionsproduktkonzentrationen in Gew.-% und Nettoausbeuten nach der Metallierung von n-Propyl-phenyl-ether durch Ethyllithium in THF und THF-d₈

Probenbezeichnung	Prop 1		Prop 2 ^{a)}	
	THF	Netto	THF-d ₈	Netto
Propyl -phenyl-ether	96.31	-	90.80, 86% d ₀ , 14% d ₁ ;	-
Propoxy-ethylbenzol	1.85	14.03	2.05, 95% d ₄ , 5% d ₅ ;	6.66
Propoxy-sec-butylbenzol	0.23	1.72	0.25, 100% d ₇ ;	0.80
Propoxy-n-butylbenzol	0.18	1.35	Spur	
Propoxy-pentylbenzol	0.21	1.62	0.90, 90% d ₄ ;	2.93
Phenol	0.26	1.97	0.96, 96% d ₀ , 4% d ₁ ;	3.11
Biphenyl	Spur		0.04, 100% d ₀ ;	0.14
2-n-Propoxybiphenyl	0.97	7.35	5.22, 100% d ₀ .	16.94

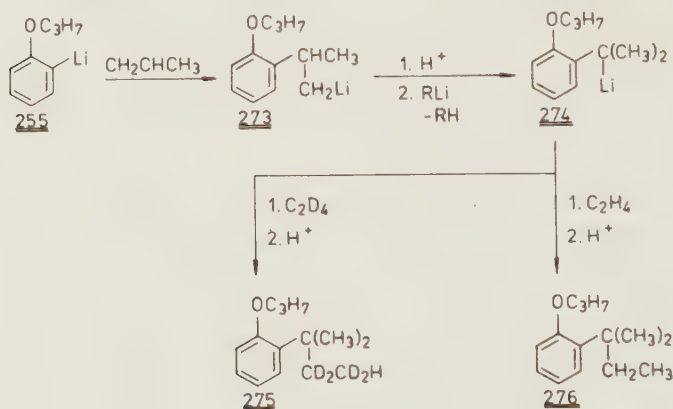
a) zusätzlich ist 2-Propoxy-propylbenzol in Spuren nachweisbar.

Die Spaltung des THF bzw. THF-d₈ durch Ethyllithium oder 2-Propoxy-phenyllithium (255) lieferte Ethylen bzw. Ethylen-d₄. Die Einlagerungsprodukte 267 und 268 wurden gefunden. Dem Deuterierungsgrad des Propoxy-ethylbenzols in Probe "Prop 2" entnimmt man, daß die Lithiumverbindung 266 überwiegend den Ether 254 metalliert hatte. Dieses Ergebnis war nach den Resultaten der 2-Ethoxyphenyllithium-Reaktion auch zu erwarten. Die höheren Einschleppungsprodukte, Propoxy-sec-butylbenzol (272) und Propoxy-n-butylbenzol (264) wurden ebenfalls in den Mengenverhältnissen erhalten, die denen der Ethoxy-substituierten Verbindungen entsprachen. Der

Deuterierungsgrad dieser Verbindungen in Probe "Prop 2" stimmt mit den Erwartungen überein, da hier nur Ethylen-d₄ (durch Zersetzung des THF-d₈) gebildet werden konnte.



Die Spaltung des n-Propyl-phenyl-ethers (254) lieferte Propen, das nach - in der Literatur^{10d, 97)} veröffentlichten - Erfahrungen nur schwer in die Kohlenstoff-Lithium-Bindung eingelagert wird. Das Propoxy-propylbenzol wurde auch nur in Probe "Prop 2" und lediglich in Spuren nachgewiesen (Tab. 31). Jedoch wurde in beiden Proben ein Propoxy-pentylbenzol gefunden. Seine Entstehung kann nur durch Einschlebung von Propen und Ethylen (bzw. Ethylen-d₄) erklärt werden. Die Struktur des Propoxy-pentylbenzols gemäß seinem Massenspektrum widerspricht den Erwartungen nach Angaben in der Literatur. Propen sollte sich an Carbanionen derart anlagern, daß eine primäre Lithiumverbindung 273 entsteht (98,99). Diese könnte dann nach Ummetallierung zur stabileren Benzylithiumverbindung 274, Ethylen bzw. Ethylen-d₄ einlagern. Das zu erwartende Propoxy-pentylbenzol hätte dann die Struktur 275 bzw. 276.



In Tabelle 32 wurden die Massenspektren der beiden erhaltenen Propoxy-pentylbenzole mit ihren Intensitäten I (% Σ_{91}) angegeben.

Dabei ist eine andere Darstellungsmethode als bisher (%B) verwendet worden, um die Bildungswahrscheinlichkeit der Bruchstücke zum Ausdruck zu bringen. Es wurde die Summe der Intensitäten aller Signale mit einer Massenzahl größer als $m/e = 91$ gleich 100 % gesetzt ($\sum_{91}^{86e}$).

Aus der Diskussion der Massenspektren der Butylphenetole in Kap. 2.3. weiß man, daß der erste Zerfallsschritt des Molekülions die Abspaltung eines Alkylradikals ist. Dem Massenspektrum des Propoxyphenyl- d_4 -benzols entnimmt man, daß sowohl ein Ethyl- als auch ein Ethyl- d_4 -Radikal aus dem Molekülion abgespalten wird. Dies ist mit der Struktur 275 nicht vereinbar. Es wird daher ein anderer Strukturvorschlag versucht, der die Einlagerung des Propens zu einem sekundären Carbanion (227) verlangt. Für die resultierenden Strukturen (279, 280) wird in Abbildung 14 ein hypothetischer Zerfallsweg des Molekülions mit hypothetischen Bruchstückionenstrukturen angegeben.

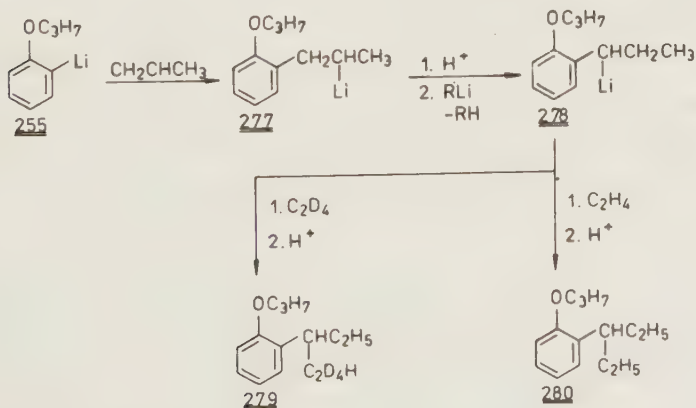


Abbildung 14: Hypothetischer Zerfallsweg der Molekülonen des Propoxy-pentylbenzols und des Propoxy-pentyl-d₄-benzols mit hypothetischen Bruchstückionenstrukturen

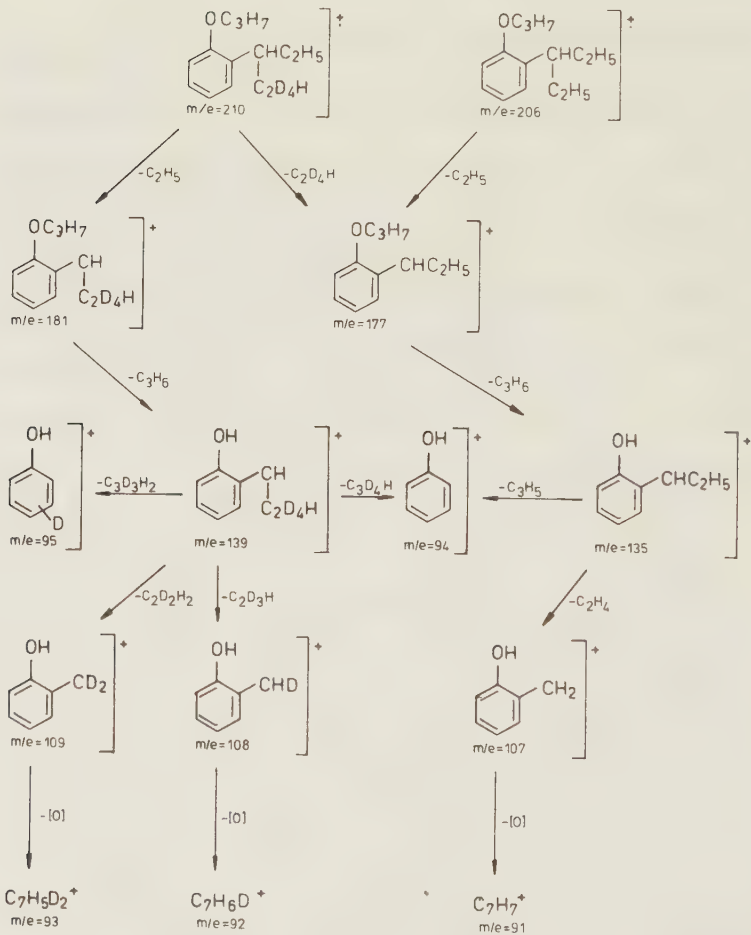


Tabelle 32: Massenspektren von Propoxy-pentylbenzol und Propoxy-pentyl-d₄-benzol mit den Intensitäten I der Massensignale in % Σ_{91}

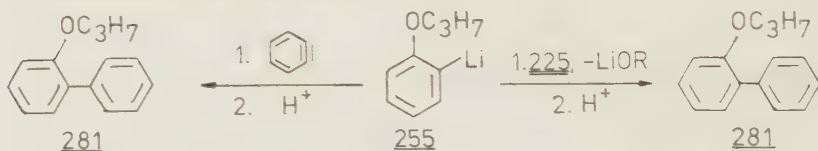
Propoxy-pentylbenzol		Propoxy-pentylbenzol-d ₄			
m/e	I	m/e	I	m/e	I
206	2.9	210	5.8	108	9.3
177	12.7	181	7.7	107	19.2
135	31.1	177	7.9	95	1.2
107	38.9	139	13.6	94	3.0
94	9.3	135	16.0	93	1.6
91	5.13	109	10.9	92	1.2
				91	2.6

Vergleicht man die "Nettoausbeuten" der Reaktionsprodukte nach Metallierung von n-Propyl-phenyl-ether mit denen der Reaktion von 2-Ethoxyphenyllithium in THF-d₈ (z.B. die Probe "Prop 2" mit "THF 11"), so ergeben sich - unter Berücksichtigung des Zeitfaktors - lediglich Abweichungen bei der Phenolausbeute. Die Menge an Phenol in "Prop 2" ist wesentlich geringer als in der - noch nicht abreagierten - Probe "THF 11". Damit scheint die Spaltung des n-Propyl-phenyl-ethers (254) durch die Substitution der Alkylgruppe in β -Stellung behindert zu sein.

Bezüglich der Ausbeuten an Alken-Einschiebungsprodukten ist ein Vergleich der Proben nicht gerechtfertigt, da "THF 11" etwas über 3/4 Jahre, "Prop 2" dagegen über 3 Jahre aufbewahrt wurde.

2-n-Propoxybiphenyl (281) wurde in beiden Proben gefunden. Es lag jedoch neben Biphenyl vor, so daß ein "Dehydrobenzol-Mecha-

nismus" für seine Bildung nicht ausgeschlossen werden kann. Biphenyl kam bei den Umsetzungen von Phenetol (34) und 2-Ethoxyphenyllithium (33) nur in Gegenwart von TMEDA vor, und hier wurde Dehydrobenzol (29) nachgewiesen (Kap. 2.9.2.1.). Die Abspaltung von Lithium-ethanolat aus 2-Ethoxyphenyllithium (33) bei Anwesenheit von TMEDA wurde damit erklärt, daß durch die hohe Solvationskraft des TMEDA solvensgetrennte Ionenpaare gebildet werden. Im Falle des 2-n-Propoxyphenyllithiums (255) scheint die Eigensolvatation des Aggregats von 255 durch sterische Wechselwirkungen der größeren Alkylgruppen so verringert zu sein, daß auch in THF schon solvensgetrennte Ionenpaare des 2-n-Propoxyphenyllithiums gebildet werden. Es läßt sich jedoch nicht abschätzen, inwieweit 2-n-Propoxybiphenyl (281) nur durch einen Dehydrobenzol-Mechanismus gebildet wird.



In Tabelle 33 sind die identifizierten Reaktionsprodukte der Metallierung von iso-Butyl-phenyl-ether (259) mit kristallinem Ethyllithium in THF und THF- d_8 mit ihren Konzentrationen und den berechneten "Nettoausbeuten" in Gewichtsprozent aufgeführt.

Die Identifizierung der iso-Butoxy-Butylbenzole erfolgte wieder nur durch Vergleich ihrer Massenspektren mit denen der Ethoxybutylbenzole. Die stoffspezifischen gaschromatographischen Kor-

rekturfaktoren wurden auch hier linear extrapoliert.

Tabelle 33: Reaktionsproduktkonzentrationen und Nettoausbeuten
in Gew.-% nach der Metallierung von iso-Butyl-
phenyl-ether mit Ethyllithium in THF und THF-d₈

Probenbezeichnung	But 1 ^{a)}		But 2 ^{b)}	
	THF		THF-d ₈	
Lösungsmittel	Konz.	Netto	Konz.	Netto
i-Butyl-phenyl-ether	91.74		92.71	83% d ₀ , 17% d ₁
i-Butoxy-ethylbenzol	5.33	10.92	4.16	16.75 89% d ₄ , 11% d ₅
i-Butoxy-butylbenzol (sec- und tert-) ^{c)}	0.64	1.31	0.69	2.80 19% d ₀ , 65% d ₇ , 16% d ₈
i-Butoxy-n-butylbenzol	0.54	1.10	d)	
Phenol	0.17	0.35	0.49	1.95 93% d ₀ , 7% d ₁
i-Butoxybiphenyl	1.58	3.23	1.57	6.31 100% d ₀

a) Biphenyl in Spuren nachweisbar;

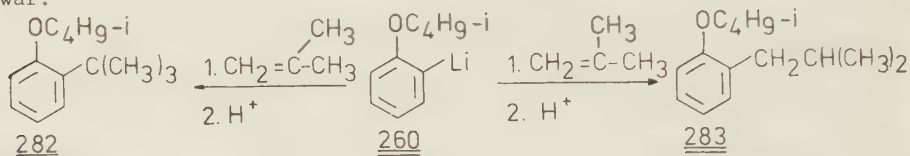
b) enthielt zusätzlich Spuren verschiedener isomerer i-Butoxy-
hexyl-benzole;

c) gaschromatographisch nicht trennbar;

d) nicht eindeutig nachzuweisen.

Neben Ethylen und Ethylen-d₄ aus der Lösungsmittelzersetzung lag
in den Proben "But 1" und "But 2" auch 2-Methylpropen durch die
Spaltung des Ethers vor. Die Einlagerung dieses Alkens in die
Kohlenstoff-Lithium-Bindung von 2-i-Butoxyphenyllithium (260)
sollte zu 2-i-Butoxy-tert-butylbenzol (282) führen. Leider ließ
sich diese Substanz gaschromatographisch nicht von 2-i-Butoxy-
sec-butylbenzol trennen. Es war durch die Überlagerung der bei-

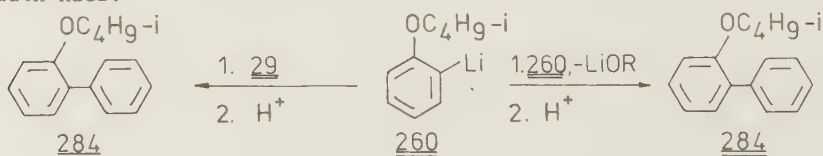
den Spektren nicht zu erkennen, ob - nach Literaturerwartungen 99) - 2-i-Butoxy-tert-butylbenzol (282) oder - analog der Propeneinlagerung - 2-i-Butoxy-(i-butyl)-benzol (283) entstanden war.



Die Ethylen- und Ethylen-d₄-Einlagerungsprodukte entsprechen ganz den schon bei den Einlagerungsreaktionen des metallierten Phenetols gemachten Beobachtungen.

Noch geringer als beim Propyl-phenyl-ether (254) ist die Phenol- ausbeute bei der Metallierung von i-Butyl-phenyl-ether (259). Der Angriff einer lithiumorganischen Verbindung an der Alkylgruppe scheint noch stärker behindert gewesen zu sein.

Da auch in Probe "But 1" Biphenyl nachgewiesen wurde, ist nicht zu entscheiden, ob 2-i-Butoxybiphenyl (284) nicht auf zwei verschiedenen Wegen (durch Kondensation zweier Moleküle 260 und durch Addition von Dehydrobenzol an 260) entstanden war. Die bei der Besprechung der Metallierungsreaktion von n-Propyl-phenyl- ether (254) im vorigen Abschnitt vorgebrachten Argumente gelten auch hier.



2.11.2. Diskussion der Ergebnisse

Qualitativ ergab sich kein Unterschied bei den Reaktionsprodukten, wenn statt des Ethyl-phenyl-ethers (34) der n-Propyl- oder der iso-Butyl-phenyl-ether mit Ethyllithium in THF umgesetzt wurde. Es entstanden die gleichen Ethyleneinschiebungsverbindungen. Ein Vergleich der Ausbeuten an diesen Verbindungen entfiel, da die Proben zu unterschiedliche Anfangskonzentrationen aufwiesen. Bei den Reaktionen des metallierten Phenetols war eine starke Konzentrationsabhängigkeit festgestellt worden.

Vergleicht man jedoch den Deuterierungsgrad der zurückgewonnenen Ether 254 und 259, bezogen auf maximal metallierten Ether (durch den Unterschub Ethyllithium limitiert), so ergeben sich beim Übergang von n-Propyl- zu iso-Butyl-phenyl-ether Unterschiede.

Nettodeuterierungsgrad der Ether 254 und 259:

	n-Propyl-phenyl-ether	iso-Butyl-phenyl-ether
Deuterierungsgrad	64 %	85 %

Da festgestellt worden war, daß die Ethyleneinschiebungsverbindungen zu über 90 % die Ether unter Bildung von 2-Alkoxyphenyllithium zurückmetallisieren, beruht die Abnahme an metalliertem Ether fast ausschließlich auf der Zersetzung des Lösungsmittels und auf der Spaltung von unmetalliertem Ether unter Bildung von Lithiumphenolat und einem Alken. Der Deuterierungsgrad des nach der Reaktion zurückgewonnenen Ethers spiegelt also die Geschwindigkeit der Phenolbildung wider. Tatsächlich fand man in den

Proben mit iso-Butyl-phenyl-ether weniger Phenol als in denen mit n-Propyl-phenyl-ether

Nettoausbeute an Phenol:	Prop 2	But 2
Phenol (Gew.-%)	3.11	1.95

Beide Phenolausbeuten sind geringer als bei Phenetol. In der noch nicht abreagierten Probe "THF 11" fand man schon 5.82 % Phenol.

Die Erklärung für dieses Verhalten ist in der unterschiedlichen Struktur der Alkyl-Gruppe zu vermuten. Im Kapitel 2.1. wurde die Spaltung des Phenetols - je nach dessen Deuterierung in der Ethylgruppe - als intermolekulare α - oder β -Eliminierung erkannt. Es waren dort noch keine Rückschlüsse auf den Spaltungsmechanismus von undeuteriertem Phenetol möglich. Der Isotopeneffekt des Deuteriums behinderte in einen Falle die α -, im anderen die β -Eliminierung. Beim Übergang von Ethyl- zu n-Propyl-phenyl-ether sollte ein Angriff in der α -Stellung der Alkylgruppe noch wenig, ein Angriff in der β -Stellung jedoch stark behindert sein. Zudem wird die Anzahl der β -ständigen Wasserstoffatome um 1/3 erniedrigt. Substituiert man ein weiteres β -ständiges Wasserstoffatom durch eine Methylgruppe, so wird die Wahrscheinlichkeit einer β -Eliminierung als Spaltungsmechanismus noch geringer. Allerdings ist bei der iso-Butylgruppe eine sterische Behinderung auch der α -Stellung nicht auszuschließen.

Über Spaltungen α -substituierter Alkyl-phenyl-ether wurde bereits berichtet. So fanden Morton und Brachman⁷¹⁾ bei der Spaltung von iso-Propyl-phenyl-ether durch Amylnatrium mehr Phenol als bei der

Reaktion von Phenetol mit der Natriumverbindung. Im übrigen fanden die Autoren ebenfalls weniger Phenol, wenn sie n-Butyl- und noch weniger, wenn sie iso-Butyl-phenyl-ether einsetzten. Die Ergebnisse von Finnegan und Altschuld⁷⁶⁾, die bei der Reaktion von tert-Butyl-phenylether mit n-Butyllithium ausschließlich die Spaltung der Ethergruppe fanden, scheinen nicht auf der Reaktion der Lithiumverbindung mit dem Ether beruht zu haben⁷⁷⁾.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigen die Annahme von Morton und Brachmann⁷¹⁾, daß die nach der Metallierung von Alkyl-phenyl-ethern stattfindende Spaltung der Ether mit der Anzahl der Wasserstoffatome in der β -Stellung korreliert. Die von diesen Autoren vermutete intramolekulare Spaltung konnte jedoch für lithiierte Ether ausgeschlossen werden. Die Spaltung der Alkyl-phenyl-ether als Folgereaktion der Metallierung verläuft vielmehr wahrscheinlich nach einem intermolekularen β -Eliminierungsmechanismus des nicht metallierten Ethers. Dabei ist - bei quantitativer Metallierung des Ethers - eine Reaktion der 2-Alkoxyphenyllithium-Verbindung mit dem Lösungsmittel unter Rückbildung des freien Ethers notwendig.

2.11.3. Zusammenfassung der Ergebnisse

Es konnte gezeigt werden, daß n-Propyl-phenyl-ether (254) und iso-Butyl-phenyl-ether (259) die gleichen Reaktionsprodukte bei der Metallierung in THF liefern wie Phenetol. Die Bildung von Biphenyl bei den Reaktionen der metallierten Ether 254 und 259 wurde erklärt mit einer durch sterische Wechselwirkung begründeten geringeren Eigensolvatation der Aggregate von 2-n-Propoxy-

phenyllithium und 2-iso-Butoxyphenyllithium. Anders als bei Ethoxyphenyllithium (33), das dieses Verhalten erst in noch stärker solvatisierenden Lösungsmitteln zeigt, konnten deshalb schon in THF solvensgetrennte Ionen gebildet worden sein, die Alkoxyolat eliminierten und Dehydrobenzol bildeten.

Bei den Reaktionen des metallierten n-Propyl-phenyl-ethers wurde festgestellt, daß sich Propen nicht in der erwarteten Weise - unter Bildung eines primären Carbanions - in die Kohlenstoff-Lithium-Bindung des 2-n-Propoxyphenyllithiums einlagert. Es wurden Reaktionsprodukte gefunden, die eine Einlagerung zu einem sekundären Carbanion erfordern.

Die Ausbeuten an Phenol als Spaltungsprodukt der Ether sanken beim Übergang vom n-Propyl- zum iso-Butyl-phenyl-ether. Zusammen mit den Ergebnissen aus den Umsetzungen des Phenetols und mit Literaturergebnissen - die die hier erhaltenen Befunde teils bestätigten, teil ergänzten - kam man zu der Aussage, daß die Spaltung der Alkyl-phenyl-ether nach dem Mechanismus einer intermolekularen β -Eliminierung abläuft.

2.12. Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen

Bereits bei den einführenden Untersuchungen⁶¹⁾ wurden die Metallierung von Phenetol (34) und die Folgereaktionen des 2-Ethoxyphenyllithiums (33) durch die Aufnahme von ^1H -Kernresonanzspektren verfolgt. Durch die Spin-Spin-Kopplung der Protonen und die Überlagerung der Spektren von Reaktionsprodukten waren die erhaltenen Spektren jedoch so unübersichtlich, daß sie nicht ausgewertet werden konnten. Es sollte daher versucht werden, mit

Hilfe der ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie die Reaktionslösungen vor dem Aufarbeiten zu analysieren. Dabei sollte es möglich sein, Lithiumverbindungen, die bei der Reaktion entstanden waren, direkt nachzuweisen.

2.12.1. Linienzuordnung des ^{13}C -Spektrums von Phenetol

In Abbildung 15 sind das protonenrauschentkoppelte (oberer Teil) und das nicht entkoppelte ^{13}C -Spektrum des Phenetols (34) dargestellt. Um die erhaltenen Signale den Kohlenstoffatomen zuzuordnen, wurden zwei Wege eingeschlagen. Zuerst wurden die erhaltenen chemischen Verschiebungen der Phenyl-Kohlenstoffatome in Phenetol (34) mit den bekannten des Anisols ^{100, 101, 102} verglichen (vgl. Tabelle 35). Die so erhaltene Zuordnung wurde überprüft durch Deuterierung der 2- und der 4-Stellung des Phenetols. Im rauschentkoppelten Spektrum erhielt man dann für die deuterierten Stellungen - auf Grund des fehlenden Overhauser-Effekts (NOE) - geringere Intensitäten, die durch die ^{13}C - ^2D -Kopplung noch dazu aufgespalten waren (Abb. 16). Die Signale der Ethylgruppe wurden mit Hilfe der ^{13}C - ^1H -Kopplung und durch Vergleich mit entsprechenden chemischen Verschiebungen aus Literaturwerten¹⁰³⁾ zugeordnet. In Tabelle 34 sind die gemessenen chemischen Verschiebungen zusammengestellt, Tabelle 36 enthält die gemessenen geminalen ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstanten.

Abbildung 15: 15.08 MHz ^{13}C -NMR-Spektrum von Phenetol (Lösungsmittel: CDCl_3 , interner Standard: TMS)

a) protonenrauschenkoppelt, 100 Scans

b) nicht entkoppelt, 7450 Scans.

(Lösungsmittelresonanz: Triplett bei $\delta = 77.0$ ppm)

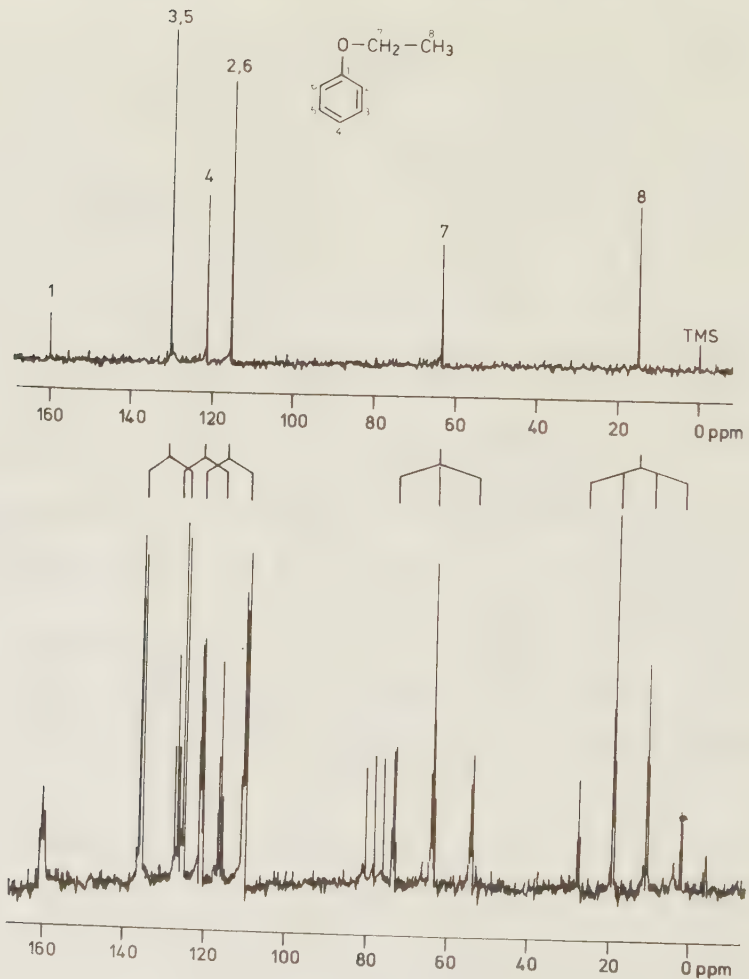
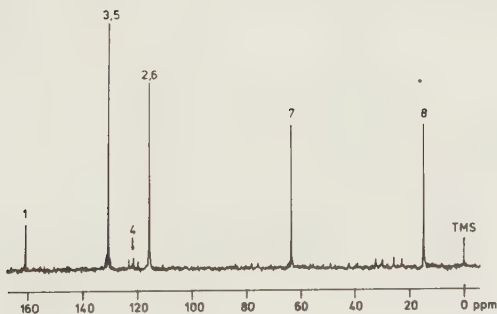
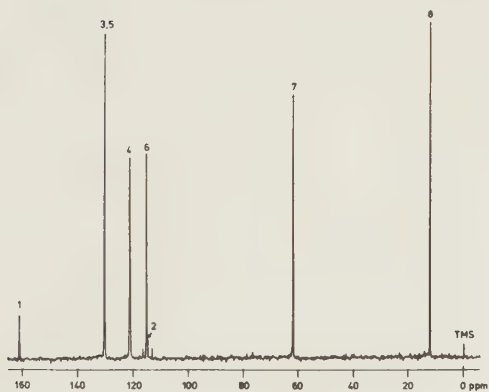


Abbildung 16: 15.08 MHz ^{13}C -NMR-Spektren von

- a) Phenetol-2-d (Lösungsmittel: CDCl_3 , int.
Stand.: TMS, 500 Scans)
 - b) Phenetol-4-d (Lösungsmittel: CDCl_3 , int.
Stand.: TMS, 144 Scans)
 - c) Phenetol 2,4-d₂ (Lösungsmittel: CDCl_3 , int.
Stand.: TMS 166 Scans)
- (Lösungsmittelresonanz: Triplett bei $\delta = 77.0$ ppm)



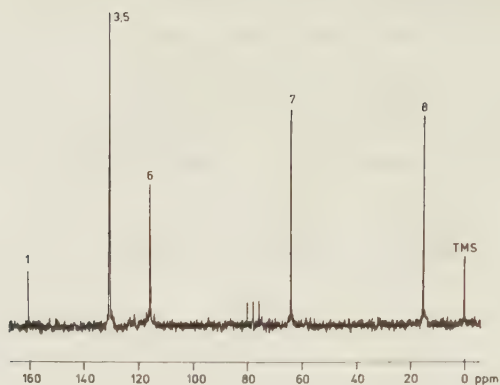


Tabelle 34: Chemische Verschiebungen δ (ppm) gegen TMS der Kohlenstoffatome in Phenetol, Phenetol-2-d, Phenetol-4-d und Phenetol-2,4-d₂ (Lösungsmittel: CDCl₃)

C-Atom	chemische Verschiebung δ (ppm) gegen TMS ^{a)}			
	Phenetol	Phenetol-2-d	Phenetol-4-d	Phenetol-2,4-d ₂
1	159.40	162.60	159.46	159.34
2, 6	114.73	116.97	114.85	114.85
3, 5	129.58	131.99	129.46	129.46
4	120.63	122.86	-	-
7	63.24	64.19	63.30	63.36
8	14.85	14.85	14.85	14.85

a) durch die Auflösung bedingter Fehler : ± 0.06 ppm.

Tabelle 35: Chemische Verschiebung δ (ppm) gegen TMS der Kohlenstoffatome in Anisol nach verschiedenen Autoren

C-Atom	chemische Verschiebung δ in ppm gegen TMS		
	100)	101)	102)
1	158.9	158.880	159.2
2, 6	113.2	114.061	113.8
3, 5	128.7	129.469	128.9
4	119.8	120.662	120.1

Tabelle 36: Kopplungskonstanten J_{13C-1H} (Hz) in Phenetol und Anisol⁵²⁾

J_{13C-1H} (Hz) ^{a)}	Phenetol	Anisol
C-1	159.2	159
C-2,6	157.9	159
C-3,5	161.5	162
C-7	142.7	
C-8	126.7	

a) durch die Auflösung bedingter Fehler: ± 0.9 Hz.

2.12.2. Linienzuordnung im ^{13}C -Spektrum von 2-Ethoxyphenyllithium

Abbildung 17 zeigt das protonenrauschentkoppelte (oberer Teil) und das nicht entkoppelte 15.08 MHz ^{13}C -Spektrum von 2-Ethoxyphenyllithium (33). Als interner Standard wurde die chemische Verschiebung der β -CD₂-Gruppe im THF-d₈ benutzt ($\delta = 24.05$ ppm¹⁰⁴⁾). Die Signalzuordnung erfolgte hier mit empirischen Substituentenparametern S_i nach der Hammett-Beziehung.

$$\delta_i = \delta_{C_6H_6} + \sum_i S_i$$

Die Parameter für Lithium-Substitution wurden bekannten Ergebnissen¹⁰⁵⁾ für Phenyllithium entnommen, die der Ethoxygruppe entstammen eigenen Messungen.

Tabelle 37: Substituentenparameter S_i zur Berechnung der chemischen Verschiebungen δ der Kohlenstoffatome in 2-Ethoxyphenyllithium

Substituent	S_i (ppm)			
	C-1	C-2,6	C-3,5	C-4
Lithium ¹⁰⁵⁾	+ 43.16	+ 12.88	- 2.40	- 3.12
OC ₂ H ₅	+ 30.9	- 13.8	+ 1.0	- 7.9

Durch Einsetzen in die Hammett-Beziehung und Vergleich mit den gemessenen Werten erhält man folgendes Ergebnis (Tabelle 38).

Tabelle 38: Vergleich der gemessenen chemischen Verschiebungen δ (ppm) der Kohlenstoffatome in 2-Ethoxyphenyllithium mit den berechneten

C-Atom	berechneter Wert	gemessener Wert	Abweichung
	δ (ppm)	δ (ppm)	$\delta_{\text{ber}} - \delta_{\text{gem}}$
1	157.9	163.0 $\pm$ 0.05 ^{a)}	- 5.1
2	172.3	168.1 $\pm$ 0.4	+ 4.2
3	112.3	106.8 $\pm$ 0.1	+ 5.5
4	126.4	125.3 $\pm$ 0.1	+ 1.1

Tabelle 38 (Fortsetzung):

C-Atom	berechneter Wert δ (ppm)	gemessener Wert δ (ppm)	Abweichung $\delta_{\text{ber}} - \delta_{\text{gem}}$
5	118.2	120.3 ± 0.06	- 2.1
6	142.4	142.0 ± 0.03	+ 0.4
7	-	62.3 ± 0.2	
8	-	14.0 ± 0.07	

a) Standardabw. aus 10 Messungen

Die Zuordnung des Kohlenstoffatoms C-1 wird unterstützt durch die offensichtlich größere Linienbreite des zugehörigen Signals. Es ist bekannt, daß Austauschprozesse die Linienbreite des Kernresonanzsignals vergrößern^{106a)}. Tatsächlich erhielt man in Benzol/TMEDA für dieses Kohlenstoffatom nur noch ein mehrere ppm breites, verschmiertes Signal. Als Austauschprozess kommen eine Umorganisation der Aggregate von 33, eventuell ein Gleichgewicht zwischen der Sessel- und der Wannenform des dimeren Aggregats, in Frage.

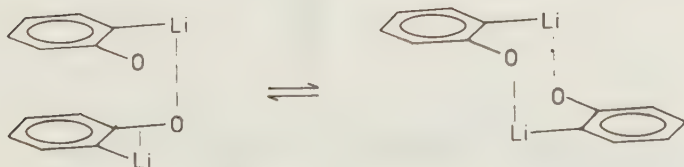
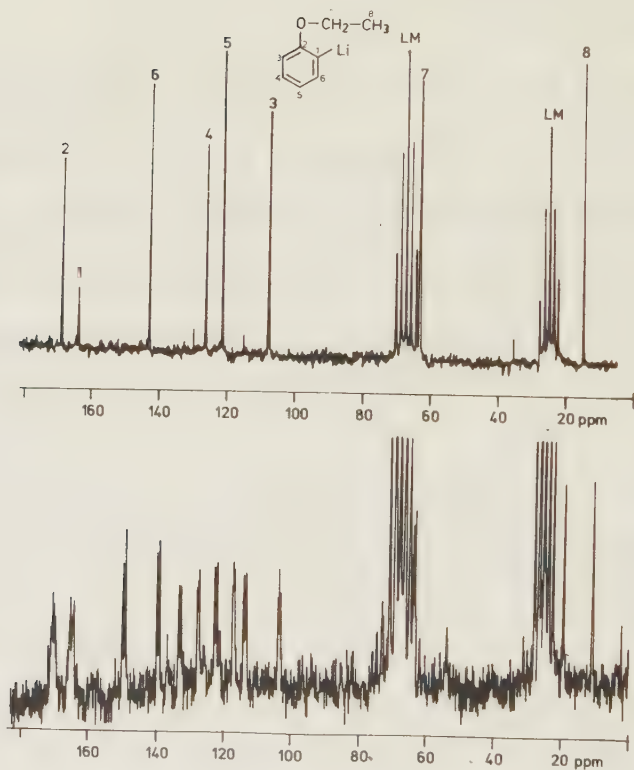


Abbildung 17: 15.08 MHz ^{13}C -NMR-Spektrum von 2-Ethoxyphenyl-lithium

a) protonenrauschentkoppelt, 1873 Scans,

b) nicht entkoppelt, 5265 Scans;

Lösungsmittel: THF- d_8 ($\alpha\text{-CD}_2$ -Gruppe: $\delta = 66.05$ ppm, Quintett, $\beta\text{-CD}_2$ -Gruppe: $\delta = 24.05$ ppm, Quintett).



Die Messung des Spektrums von 33 in THF-d₈ bei tiefer Temperatur ergab eine deutliche Verbreiterung der Linien. Bei -70° C war das Signal des Kohlenstoffatoms C-4 bereits in zwei Signale aufgespalten. Zur endgültigen Klärung bedarf es jedoch noch weiterer Experimente.

Die chemischen Verschiebungen der Signale von 2-Ethoxyphenyllithium (33) waren in THF - im Rahmen der Meßgenauigkeit von ± 0.06 ppm - nicht von der Konzentration oder der Zeit abhängig. Auch der Komplex von 33 mit TMEDA zeigte in Benzol keine wesentlich anderen chemischen Verschiebungen als die Lösungen von 33 in THF-d₈, jedoch war hier die chemische Verschiebung des Kohlenstoffatoms C-1 nicht eindeutig zu bestimmen.

Es wurde auch keine Änderung der chemischen Verschiebung der Lösungsmittelresonanzen mit der Konzentration an Lithiumverbindung festgestellt.

2.12.3. Linienzuordnung der ¹³C-Spektren von Ethylphenetol, sec-Butyl-phenetol und n-Butylphenetol

Die Korrelation der gemessenen ¹³C-NMR-Signale mit den Kohlenstoffatomen in Ethyl-, n-Butyl- und sec-Butylphenetol (79, 80, 84) erfolgte nach der Berechnung der erwarteten chemischen Verschiebungen δ aus bekannten Substituentenparametern¹⁰³⁾ in der Weise, daß die Abweichungen der gemessenen und der berechneten Werte möglichst gering war. In Tabelle 39 sind die berechneten chemischen Verschiebungen δ (ppm) den in Deuteriochloroform gegen TMS als internem Standard gemessenen gegenübergestellt.

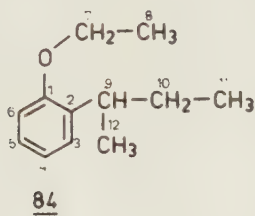
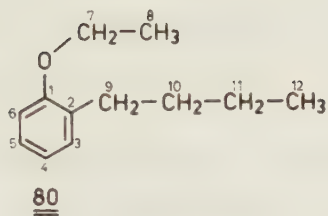
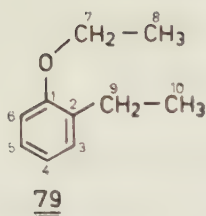
Tabelle 39: Korrelation der ^{13}C -Signale mit den Kohlenstoff-
atomen in Ethylphenetol (79), n-Butylphenetol (80)
und sec-Butyl-phenetol (84) durch Vergleich der ge-
messenen mit berechneten chemischen Verschiebungen
 δ (ppm) (Numerierung der C-Atome wie unten angege-
ben)

C-Atom	chemische Verschiebung δ (ppm) gegen TMS					
	<u>79</u>		<u>80</u>		<u>84</u>	
	δ ber.	δ gem.	δ ber.	δ gem.	δ ber.	δ gem.
1	158.1	157.1	158.1	157.8	158.1	156.9
2	129.5	133.0	129.5	132.4	129.5	136.4
3	128.8	129.2	128.8	130.5	128.8	127.0
4	120.3	120.6	120.3	121.0	120.3	120.6
5	126.6	126.9	126.6	126.6	126.6	126.5
6	113.7	111.4	113.7	111.9	113.7	111.7
7	63.2 ^{a)}	63.5	63.2	63.7	63.2	63.7
8	14.9 ^{a)}	14.3	14.9	15.3	14.9	15.0
9	29.0	23.6	36.2	32.8	34.4	34.0
10	15.7	15.0	31.7	30.5	33.4	30.1
11			22.8	23.4	14.1	12.2
12			14.1	14.5	24.1	22.8

a) Chemische Verschiebung des Phenetols; eigene Messung.

2.12.4. Linienzuordnung des ^{13}C -NMR-Spektrums von 2-Ethoxybiphenyl

In der oben geschilderten Weise wurden auch die Signale des ^{13}C -NMR-Spektrums von 2-Ethoxybiphenyl (86) zugeordnet. In Tabelle 40 sind die Ergebnisse zusammengestellt. Dabei wurden einmal (ber. (a)) nur mit Hilfe der bekannten Substituentenparameter¹⁰³⁾, das andere Mal (ber. (b)) aus den selbstgemessenen chemischen Verschiebungen von Phenetol mit den Parametern für Phenyl-Sub-



stitution¹⁰³⁾ die chemischen Verschiebungen berechnet.

Hier soll auch das deuterierte 2-Ethoxybiphenyl aus dem Kapitel 2.5.1. diskutiert werden. Man erkennt aus den Daten (Tab. 40), daß das Signal, das dem Kohlenstoffatom C-3 zugeordnet wurde, in diesem Spektrum fehlt. Dafür ist ein wenig intensives Triplett an der gleichen Stelle des Spektrums entstanden; das von dem deuteriumsubstituierten C-Atom herrührt.

Tabelle 40: Korrelation der ^{13}C -Signale mit den Kohlenstoff-
atomen in 2-Ethoxybiphenyl und 3-Deuterio-2-ethoxy-
biphenyl durch Vergleich der gemessenen mit berech-
neten chemischen Verschiebungen δ (ppm)

C-Atom	chemische Verschiebung δ (ppm) gegen TMS			
	2-Ethoxybiphenyl		3-Deuterio-2-ethoxybiphenyl	
	$\delta_{\text{ber. (a)}}$	$\delta_{\text{ber. (b)}}$	$\delta_{\text{gem.}}$	$\delta_{\text{gem.}}$
1	126.8	127.7	131.2	131.4
2	157.6	158.3	156.1	156.2
3	114.3	115.2	113.1	a)
4	128.4	128.6	130.9	131.0
5	120.9	121.1	121.0	121.1
6	128.3	128.5	128.5	128.6
1'	141.5	141.5	139.0	139.1
2',6'	127.7	127.7	127.9 ^{b)}	128.0
3',5'	129.0	129.0	129.6	129.8
4'	127.5	125.5	126.7 ^{b)}	126.9
7		63.2 ^{c)}	64.0	64.3
8		14.9 ^{c)}	14.6	14.8

a) Triplet bei 113.0 ppm;

b) Zuordnung auf Grund der verschiedenen Intensitäten.

c) chemische Verschiebung des Phenetols, eigene Messung.

2.12.5. Analyse von Reaktionslösungen

2.12.5.1. Analyse einer Reaktionslösung von 2-Ethoxyphenylli- thium in THF-d₈

In Abbildung 18 ist das ^{13}C -NMR-Spektrum der Probe "THF 11" nach 263 Tagen Reaktionszeit dargestellt. Die chemischen Verschiebungen δ - berechnet nach dem als internen Standard benutzten Signal der β -CD₂-Gruppe des THF-d₈ ($\delta = 24.05 \text{ ppm}^{104}$) - der indi-

zierten Signale entnimmt man Tabelle 41.

Tabelle 41: Chemische Verschiebungen der indizierten Signale
aus Abb. 18

Nr.	δ (ppm)	Nr.	δ (ppm)	Nr.	δ (ppm)	Nr.	δ (ppm)
1	167.9	8	128.9	14	119.8	20	64.6
2	163.6	9	128.2	15	119.5	21	64.0
3	159.0	10	128.1	16	118.7	22	60.3
4	155.6	11	127.3	17	114.0	23	36.3
5	142.1	12	126.1	18	112.9	24	16.0
6	138.4	13	125.1	19	106.8	25	15.9
7	130.2						

Es ließen sich leicht die Signale von 2-Ethoxyphenyllithium (33), Phenetol (34) und 2-Ethoxybiphenyl (86) nachweisen. In den Tabellen 42, 43 und 44 wurden diese Zuordnungen vorgenommen.

Nicht durch bereits bekannte Verbindungen erzeugt sind die Signale Nr. 10, 16, 22 und 24. Die Signale 10 und 16 könnten dem Lithiumphenolat zugeordnet werden, dessen Signale jedoch nicht alle gefunden wurden, da sie zu wenig intensiv waren (C-1, C-4).

Das Signal Nr. 23 bei $\delta = 36.3$ ppm könnte vom α -Kohlenstoffatom des 1-(2-Ethoxyphenyl)-ethylolithium (81) herrühren. Die Resonanz des α -Kohlenstoffatoms von Benzylolithium liegt in THF bei $\delta = 30.7$ ppm^{106b}). Leider sind keine weiteren Werte für diese Verbindung in der Literatur berichtet, so daß eine endgültige Zuordnung nicht möglich war.

Abbildung 18: 15.08 MHz ^{13}C -NMR-Spektrum einer Reaktionslösung
von 2-Ethoxyphenyllithium in THF-d_8 nach 263 Tagen
(35 715 Scans)

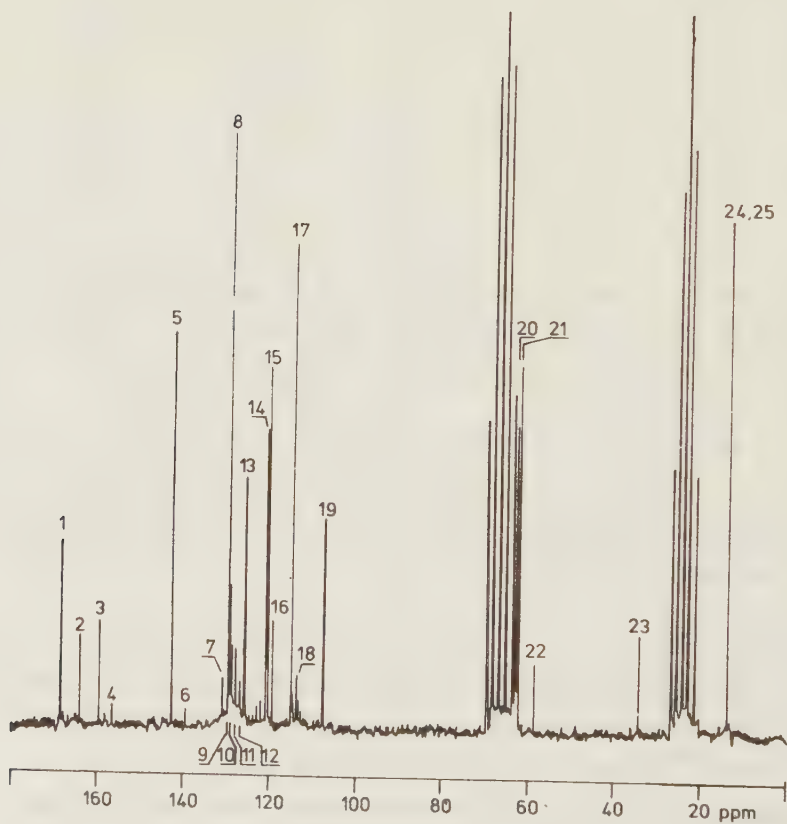


Tabelle 42: Korrelation der Signale von 2-Ethoxyphenyllithium
mit Resonanzen des Spektrums Abb. 18

Signal Abb. 18		2-Ethoxyphenyllithium		Abweichung
Nr.	δ (ppm)	C-Atom	δ (ppm)	$\Delta\delta$ (ppm)
1	167.9	2	168.1	+ 0.3
2	163.6	1	163.0	- 0.6
5	142.1	6	142.0	- 0.1
13	125.1	4	125.3	+ 0.2
14	120.2	5	120.3	+ 0.1
19	106.8	3	106.8	$\pm$ 0
20	64.6	7	62.3	- 2.3
24	16.0	8	14.0	- 2.0

Tabelle 43: Korrelation der Signale von Phenetol mit Resonanzen
des Spektrums Abb. 18

Signal Abb. 18		Phenetol		Abweichung
Nr.	δ (ppm)	C-Atom	δ (ppm)	$\Delta\delta$ (ppm)
3	159.0	1	159.4	+ 0.4
8	128.9	3,5	129.5	+ 0.6
15	119.8	4	120.6	+ 0.8
17	114.0	2,6	114.7	+ 0.7
21	64.0	7	63.2	- 0.8
25	15.9	8	14.9	- 1.9

Tabelle 44: Korrelation von Signalen des 2-Ethoxybiphenyls mit
Resonanzen des Spektrums Abb. 18

Signal Abb. 18		2-Ethoxybiphenyl		Abweichung
Nr.	δ (ppm)	C-Atom	δ (ppm)	$\Delta\delta$ (ppm)
4	155.6	2	156.1	+ 0.5
6	138.4	1'	139.0	+ 0.6

Tabelle 44: (Fortsetzung)

Signal Abb. 18		2-Ethoxybiphenyl		Abweichung
Nr.	δ (ppm)	C-Atom	δ (ppm)	$\Delta\delta$ (ppm)
7	130.2	1	131.2	+ 1.0
9	128.2	6	128.5	+ 0.3
11	127.3	2',6'	127.9	+ 0.6
12	126.1	4'	126.7	+ 0.6
18	112.9	3	113.1	+ 0.2

Tabelle 45: Chemische Verschiebungen δ der Kohlenstoffatome in Natriumphenolat, nach ¹⁰⁶c)

C-Atom	δ (ppm)
1	168.3
2,6	120.5
3,5	130.6
4	115.1

2.12.5.2. Analyse der Reaktionslösung von mit TMEDA komplexiertem 2-Ethoxyphenyllithium in Benzol

In Abbildung 19 sind zwei zu verschiedenen Zeiten aufgenommene ¹³C-NMR-Spektren der Umsetzung von 2-Ethoxyphenyllithium in Benzol mit TMEDA als Komplexbildner (Probe "TMEDA 3") dargestellt. Das obere Spektrum wurde nach 14 Tagen, das untere nach 262 Tagen Reaktionszeit aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen der indizierten Signale - berechnet auf die chemische Verschiebung des als internem Standard benutzten Cyclohexan-d₁₂ ($\delta = 25.15 \text{ ppm}^{104}$) - sind in Tabelle 46 aufgeführt.

Abbildung 19: 15.08 MHz ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung
von 2-Ethoxyphenyllithium in Benzol/TMEDA

a) nach 14 Tagen (1734 Scans)

b) nach 262 Tagen (17 765 Scans)

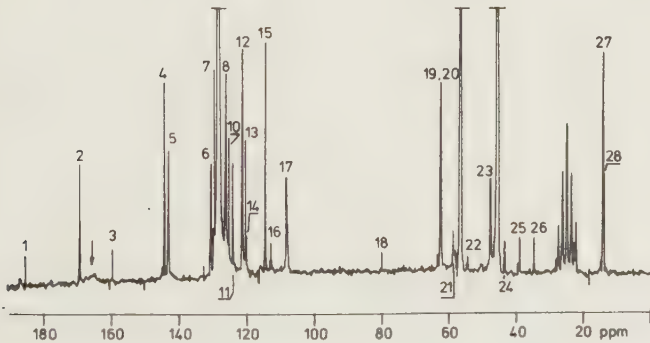
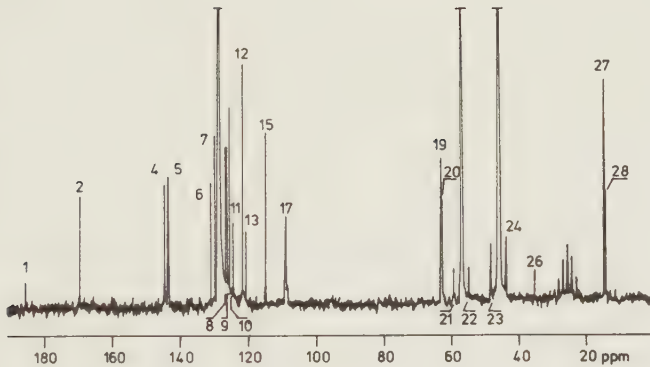
Lösungsmittelresonanzen: Benzol $\delta = 127.8$ ppm, s

TMEDA $\delta_{\text{CH}_3} = 45.7$ ppm, s

$\delta_{\text{CH}_2} = 56.6$ ppm, s

Cyclohexan- d_{12} $\delta = 25.15$ ppm, s

Quintett



In beiden Spektren fällt eine Resonanz bei tiefem Feld (184 ppm) auf. Das Signal des Kohlenstoffatoms 1 in 2-Ethoxyphenyllithium (163 ppm) dagegen ist stark verbreitert (Markierung in Abb. 19b).

In den beiden Spektren lassen sich die Resonanzen von 2-Ethoxyphenyllithium, Phenetol und 2-Ethoxybiphenyl zuordnen. Dies wurde in den Tabellen 47, 48 und 49 versucht.

Tabelle 46: Chemische Verschiebungen δ (ppm) der in Abb. 19 indizierten Resonanzen

Nr.	(a) δ (ppm)	(b) δ (ppm)	Nr.	(a) δ (ppm)	(b) δ (ppm)
1	184.0	183.9	15	114.1	114.0
2	168.7	168.2	16	-	112.4
3	-	158.3	17	108.0	107.8
4	143.5	143.5	18	-	79.9
5	142.5	142.4	19	62.2	62.5
6	130.1	130.0	20	61.9	-
7	128.8	128.8	21	58.3	58.7
8	126.1	125.6	22	54.0	54.4
9	125.4	-	23	47.4	47.8
10	124.7	124.7	24	45.7	43.5
11	123.6	123.6	25	-	39.1
12	120.8	120.7	26	34.8	34.8
13	119.9	119.8	27	14.0	14.4
14	-	119.5	28	13.7	14.1

Tabelle 47: Korrelation der Signale von 2-Ethoxyphenyllithium
mit Resonanzen in Abb. 19

Signal Abb. 19			2-Ethoxyphenyllithium	
Nr.	(a) δ (ppm)	(b) δ (ppm)	C-Atom	δ (ppm)
2	168.7	168.2	2	168.1
5	142.5	142.4	6	142.0
8, 9	125.4	125.6	4	125.3
12	120.8	120.7	5	120.3
17	108.0	107.8	3	106.8
20	61.9	-	7	62.3
28	13.7	14.1	8	14.0

Tabelle 48: Korrelation der Signale von Phenetol mit Resonanzen
in Abb. 19

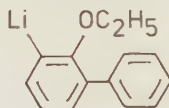
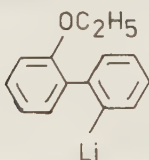
Signal Abb. 19			Phenetol	
Nr.	(a) δ (ppm)	(b) δ (ppm)	C-Atom	δ (ppm)
3	-	158.3	1	159.4
6	130.1	130.0	3,5	129.5
13	119.9	119.8	4	120.6
15	114.1	114.0	2,6	114.7
19	62.2	62.5	7	63.2
27	14.0	14.4	8	14.9

Tabelle 49: Korrelation einiger Signale des 2-Ethoxybiphenyls
mit Resonanzen in Abb. 19

Signal Abb. 19			2-Ethoxybiphenyl	
Nr.	(a) δ (ppm)	(b) δ (ppm)	C-Atom	δ (ppm)
16	-	112.4	3	113.1

Alle anderen Signale des 2-Ethoxybiphenyls sind durch Resonanzen von Phenetol oder 2-Ethoxyphenyllithium verdeckt.

Zur Zuordnung von noch nicht erklärten Resonanzen in Abb. 19 sollte versucht werden, die chemischen Verschiebungen der beiden Lithiumverbindungen $\underline{85}$ und $\underline{215}$ abzuschätzen. Dabei wurden die von Jones et al.¹⁰⁵⁾ für Phenyllithium gefundenen chemischen Verschiebungen und die Parameter für eine (2-Ethoxyphenyl)-Substitution des Benzols aus den eigenen Messungen von 2-Ethoxybiphenyl für die Berechnung von $\underline{85}$ verwandt. Zur Berechnung von $\underline{215}$ zog man die eigenen Messungen der chemischen Verschiebungen in 2-Ethoxyphenyllithium und die Substituentenparameter für eine Phenyl-Substitution nach Clerc et al.¹⁰³⁾ heran. Es ergeben sich folgende Werte:



$\underline{85}$, 2-Ethoxy-2'-lithio-biphenyl $\underline{215}$, 2-Ethoxy-3-lithio-biphenyl

C-Atom	δ (ppm)	C-Atom	δ (ppm)
1'	151.9	1	119.8
2'	171.1	2	167.0
3'	142.5	3	163.5
4'	124.3	4	141.0
5'	126.5	5	120.8
6'	125.5	6	124.2

Die Resonanz bei sehr tiefem Feld (Signal 1, $\delta = 184$ ppm) in den Spektren der Abbildung 19 könnte dem Kohlenstoffatom C-2' in 2-Ethoxy-2'-lithiobiphenyl zugeordnet werden ($\delta^{\text{ber}} = 171$ ppm).

Wegen der großen Abweichung des abgeschätzten Wertes der chemischen Verschiebung ist eine eindeutige Zuordnung jedoch nicht möglich.

Der Nachweis von Ethylphenetol (79) in der vorliegenden Reaktionslösung auf Grund der ^{13}C -Spektren versagte ebenfalls, da die Resonanzen vermutlich durch die Signale anderer Verbindungen verdeckt sind.

Die Resonanz bei $\delta = 39.1$ ppm (Signal 25) könnte von den N-Methylgruppen des N,N-Dimethylanilins ($\delta = 40.3$ ppm, eigene Messung) herrühren.

2.12.5.3. Analyse der Reaktionslösung der Umsetzung von

2-Ethoxyphenyllithium mit 2-Ethoxybiphenyl in THF-d₈

In Abbildung 20 ist das nach 86 Tagen Reaktionszeit aufgenommene ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von 2-Ethoxyphenyllithium (33) mit 2-Ethoxybiphenyl (86) in THF-d₈ dargestellt. Die chemischen Verschiebungen δ der indizierten Signale - berechnet aus der chemischen Verschiebung der $\beta\text{-CD}_2$ -Gruppe des THF-d₈ ($\delta = 24.05$ ppm¹⁰⁴) - entnimmt man der Tabelle 50.

Tabelle 50: Chemische Verschiebungen δ (ppm) der in Abb. 20 indizierten Signale

Nr.	δ (ppm)	Nr.	δ (ppm)	Nr.	δ (ppm)
1	168.0	10	130.6	19	120.0
2	164.7	11	130.3	20	114.1
3	162.0	12	129.2	21	112.6

Abbildung 20: 15.08 MHz ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von
2-Ethoxyphenyllithium mit 2-Ethoxybiphenyl in
THF- d_8 nach 86 Tagen (79 421 Scans)

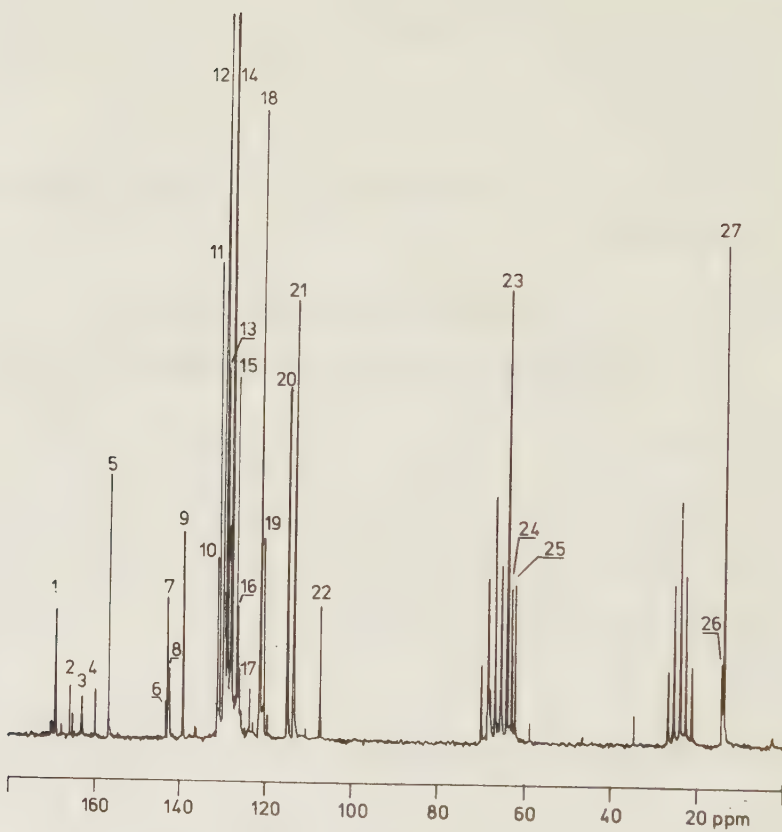


Tabelle 50: (Fortsetzung)

Nr.	δ (ppm)	Nr.	δ (ppm)	Nr.	δ (ppm)
4	159.0	13	128.3	22	106.7
5	155.8	14	127.5	23	63.6
6	142.5	15	126.2	24	62.8
7	142.1	16	125.8	25	62.1
8	141.8	17	125.3	26	14.5
9	138.7	18	120.5	27	14.1

Die Resonanzen von 2-Ethoxyphenyllithium (33), 2-Ethoxybiphenyl (86) und Phenetol (34) ließen sich im vorliegenden Spektrum leicht zuordnen. Dies ist in den Tabellen 51, 52 und 53 ausgeführt.

Auch die im vorigen Kapitel berechneten chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome in 2-Ethoxy-3-lithio-biphenyl (215) schienen sich im vorliegenden Spektrum zuordnen zu lassen (Tab. 54).

Tabelle 51: Korrelation der Signale von 2-Ethoxyphenyllithium mit Resonanzen des Spektrums Abb. 20

Signal Abb. 20		2-Ethoxyphenyllithium	
Nr.	δ (ppm)	C-Atom	δ (ppm)
1	168.0	2	168.1
3	162.0	1	163.0
7	142.1	6	142.4
16	125.8	4	125.3
19	120.0	5	120.3
22	106.7	3	106.8

Tabelle 51: (Fortsetzung)

Signal Abb. 20 2-Ethoxyphenyllithium

Nr.	δ (ppm)	C-Atom	δ (ppm)
25	62.1	7	62.3
27	14.1	8	14.0

Tabelle 52: Korrelation der Signale von 2-Ethoxybiphenyl mit
Resonanzen des Spektrums Abb. 20

Signal Abb. 20 2-Ethoxybiphenyl

Nr.	δ (ppm)	C-Atom	δ (ppm)
5	155.8	2	156.1
9	138.7	1'	139.0
10	130.6	1	131.2
11	130.3	4	130.9
12	129.2	3',5'	129.6
13	128.3	6	128.5
14	127.5	2',6'	127.9
15	126.2	4'	126.7
18	120.5	5	121.0
21	112.6	3	113.1
23	63.2	7	64.0
27	14.1	8	14.6

Tabelle 53: Korrelation der Signale von Phenetol mit Resonanzen
im Spektrum Abb. 20

Signal	Abb. 20	Phenetol	
Nr.	δ (ppm)	C-Atom	δ (ppm)
4	159.0	1	159.3
12	129.2	3,5	129.5
19	120.0	4	120.6
20	114.1	2,6	114.7
24	62.8	7	63.2
26	14.5	8	14.9

Tabelle 54: Versuch der Korrelation der berechneten Signale
von 2-Ethoxy-3-lithio-biphenyl mit Resonanzen im
Spektrum Abb. 20

Signal	Abb. 20	2-Ethoxy-3-lithio-biphenyl (<u>215</u>)	
Nr.	δ (ppm)	C-Atom	δ (ppm)
2	164.7	3	163.5
8	141.8	4	141.0
17	125.3	6	124.2

Die Resonanzen der Kohlenstoffatome C-1 ($\delta = 119.8$) ppm und C-2 ($\delta = 167.0$ ppm) waren - wegen des fehlenden Overhauser-Effekts (NOE) - vermutlich zu gering, um gemessen zu werden. Die Resonanz des Kohlenstoffatoms C-5 ($\delta = 120.8$ ppm) könnte durch das Signal 18 ($\delta = 120.5$ ppm) verdeckt sein.

Da die wahren chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome in 2-Ethoxy-3-lithio-biphenyl (215) jedoch noch nicht bekannt sind, ist dieses Ergebnis nur als Anhaltspunkt zu verstehen.

2.12.6. Zusammenfassung der Ergebnisse

Es wurden die ^{13}C -NMR-Spektren einiger bisher noch nicht untersuchter Verbindungen berichtet. Eine Zuordnung der Resonanzen zu Kohlenstoffatomen der Verbindungen wurde mit Hilfe bekannter empirischer Substituentenparameter versucht.

Die Analyse von Reaktionslösungen gelang, wenn die darin enthaltenen Verbindungen unter ähnlichen Bedingungen bereits vermessen waren. Auf Grund von Berechnungen der chemischen Verschiebungen von Verbindungen, deren ^{13}C -NMR-Spektren noch nicht vermessen waren, erhielt man Hinweise auf in den Lösungen vorhandene Lithiumverbindungen. Ein eindeutiger Nachweis von 2-Ethoxy-2'-lithio-biphenyl (85) und 2-Ethoxy-3-lithio-biphenyl (215) war wegen der nicht bekannten wahren chemischen Verschiebungen δ dieser Verbindungen noch nicht möglich.

3. Diskussion der gesamten Ergebnisse

3.1. Die Spaltung der Alkyl-phenyl-ether

3.1.1. Die Spaltung als Nebenreaktion der Metallierung

Frühere Untersuchungen über den Spaltungsmechanismus von Alkyl-phenyl-ethern mit Alkylnatriumverbindungen^{71,72)} ergaben widersprüchliche Ergebnisse. Morton und Brachman⁷¹⁾ glaubten, daß eine Spaltung der Alkyl-phenyl-ether nur über die metallierten Ether (2-Alkoxy-phenylnatrium) erfolgte und postulierten eine intramolekulare β -Eliminierung als Mechanismus. Letsinger und Pollart⁷²⁾ glaubten dagegen, aus der Spaltung von Ethyl-1,1-d₂-phenyl-ether mit Propylnatrium generell auf eine intermolekulare β -Eliminierung schließen zu können.

Die Umsetzungen von einerseits α -, andererseits β -deutერიertem Phenetol mit Ethyllithium (Kap. 2.1.) in der vorliegenden Arbeit zeigten, daß die Spaltung von Alkyl-phenyl-ethern durch Lithiumalkyle direkt möglich ist und nicht über 2-Alkoxyphenyllithium zu verlaufen braucht. Es zeigte sich außerdem, daß der kinetische Isotopeneffekt in deuterierten Phenetolen den Spaltungsmechanismus beeinflusst. So verlief die Spaltung des α -deuterierten Phenetols nach einem β -Eliminierungsmechanismus, die Spaltung des β -deuterierten Phenetols nach einem α -Eliminierungsmechanismus.

Die Spaltung des Phenetols war jedoch als Nebenreaktion der Metallierung in 2-Stellung in allen untersuchten Lösungsmitteln nur von sehr untergeordneter Bedeutung.

3.1.2. Die Spaltung als Folgereaktion der Metallierung

Bereits die Untersuchungen anderer Arbeitskreise^{54,75,76,77,77a)} hatten gezeigt, daß Alkyl-phenyl-ether durch Alkylolithiumverbindungen in ausgezeichneten Ausbeuten metalliert werden. Dabei wurde die ortho-Stellung des Phenylrings als bevorzugter Metallierungsort erkannt. Im Gegensatz zu veröffentlichten Ergebnissen⁵⁴⁾, wonach die Metallierung teilweise auch in der meta- und para-Stellung erfolgen soll, konnte in der vorliegenden Arbeit für Phenetol ausschließlich ortho-Metallierung nachgewiesen werden.

Da sich im Verlaufe der vorliegenden Arbeit gezeigt hatte, daß die Reaktionsansätze nach längerer Zeit in zunehmendem Maße Phenol als Spaltungsprodukt des Phenetols enthielten (vgl. z. B. Kap. 2.4.3.), mußte das Postulat von Morton und Brachman⁷¹⁾ untersucht werden. Diese Autoren glaubten Hinweise für eine intramolekulare β -Eliminierung (α' , β -Eliminierung) der metallierten

Alkyl-phenyl-ether gefunden zu haben. Es wurde daher 2-Ethoxyphenyllithium in THF-d₈ mit deuterierten Phenetolen (Kap. 2.4.4.) umgesetzt. Die Hoffnung, eindeutig eine o',β-Eliminierung nachweisen zu können, zerschlug sich, da zwischen 2-Ethoxyphenyllithium und Phenetol ein Ummetallierungsgleichgewicht besteht, das mit undeuterierten Verbindungen entartet ist und daher noch nicht nachgewiesen werden konnte. Die Ergebnisse, d.h. die erhöhten Ausbeuten an Phenol beim Zusatz von Phenetol, legten jedoch den Schluß nahe, daß die Spaltung des Phenetols als Folgereaktion der Metallierung - entgegen der Ansicht von Morton und Brachman⁷¹⁾ - eine intermolekulare Reaktion ist.

Um nun die intermolekulare α- und β-Eliminierung zu unterscheiden, wurden die Konzentrationen des Spaltungsprodukts, Phenol, bei den Reaktionen von β-substituierten Alkyl-phenyl-ethern (n-Propyl- und iso-Butyl-phenyl-ether) mit Ethyllithium herangezogen (Kap. 2.11.). In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Morton und Brachman⁷¹⁾ fand man desto weniger Phenol, je weniger Wasserstoffatome in der β-Stellung der Alkylgruppe zur Verfügung standen. Die Spaltung der Alkyl-phenyl-ether als Folgereaktion der Metallierung ist also sehr wahrscheinlich tatsächlich eine β-Eliminierungsreaktion, wie die genannten Autoren⁷¹⁾ annahmen. Sie ist jedoch keine intramolekulare, sondern eine intermolekulare Reaktion.

3.2. Weitere Folgereaktionen metallierter Alkyl-phenyl-ether

Nur in THF löste sich 2-Ethoxyphenyllithium gut. Sowohl in Benzol als auch in Diethylether und Phenetol ist seine Löslichkeit gering. Der Komplex von 2-Ethoxyphenyllithium mit TMEDA ist dagegen auch in Benzol gut löslich.

2-Ethoxyphenyllithium ist in THF bemerkenswert stabil. Während Alkyl-lithiumverbindungen nur wenige Tage^{10e)} und Phenyllithium nur wenige Wochen^{70a)} in THF haltbar sind, war 2-Ethoxyphenyllithium in THF nach 9 Monaten noch nachweisbar. Die einzige Reaktion der metallierten Alkyl-phenyl-ether mit THF scheint die protophile Zersetzung des Lösungsmittels zu sein. In deuteriertem THF gab sich diese Reaktion durch den Deuteriumgehalt der Reaktionsprodukte zu erkennen. Es wurden keine Produkte gefunden, die auf eine nukleophile Spaltung des THF hinwiesen.

3.2.1. Die Einlagerung von Ethylen

Seit langem ist bekannt, daß Alkyl-lithiumverbindungen und Phenyllithium^{62,63,64,65,68,69,70,70a)} Ethylen in die Kohlenstoff-Lithium-Bindung einlagern und neue, primäre Lithiumverbindungen liefern, die zwei Methylengruppen mehr enthalten. In der vorliegenden Arbeit wurde erstmals nachgewiesen, daß auch metallierte Alkyl-phenyl-ether zu dieser Reaktion in der Lage sind. Durch die Reaktionen in deuteriertem THF wurde nachgewiesen, daß sich das dabei entstehende 2-(2-Alkoxyphenyl)-ethyllithium wie eine "normale" Alkyl-lithiumverbindung verhält, d. h. es metalliert die Alkyl-phenyl-ether und die 2-Alkoxy-alkyl-benzole an den erwarteten Stellen (ortho- bzw. α -Metallierung) (Kap. 2.3.), zersetzt THF und lagert Ethylen ein. Auch die durch "intermolekulare 1,2-Wasserstoff-Verschiebung" entstehenden benzyllischen Lithiumverbindungen (1-(2-Alkoxy-phenyl)-alkyllithium) vermögen Ethylen einzulagern. Die erhaltenen Produktzusammensetzungen hängen von den Reaktionsgeschwindigkeiten der Lithiumverbindungen ab, d. h. von den Konzentrationen an Substrat. So wird n-Butylphenetol nur gebildet, wenn in der Reaktionslösung kein

produkte wurden erhalten (Kap. 2.4.4.1.). Dies wurde auf die reaktionsgeschwindigkeitsbestimmende Konzentration an Kontaktionenpaaren⁹²⁾ zurückgeführt.

3.2.2. Die Bildung von 2-Alkoxybiphenyl

Die Bildung von 2-Alkoxybiphenyl aus 2-Alkoxyphenyllithium wurde bereits früher beobachtet^{78,79)}. Durch die Umsetzung von 2-Ethoxyphenyllithium mit deuterierten Phenetolen in der vorliegenden Arbeit wurde der Substitutionsmechanismus⁷⁹⁾ (vgl. Kap. 2.2.2.) ausgeschlossen. Der Dehydrobenzolmechanismus⁷⁸⁾ (vgl. Kap. 2.2.2.) scheint für die thermische Reaktion metallierter Methyl- und Ethyl-phenyl-ether in THF ebenfalls keine Bedeutung zu haben; er wurde durch detaillierte frühere Untersuchungen an Anisol⁷⁹⁾ ausgeschlossen. Die Bildung von Dehydrobenzol aus 2-Ethoxyphenyllithium konnte in der vorliegenden Arbeit nur aus dem Komplex der Lithiumverbindung mit TMEDA nachgewiesen werden (Kap. 2.9.). Das Auftreten von Biphenyl aus metalliertem n-Propyl- und iso-Butylphenyl-ether war jedoch ein Hinweis darauf, daß hier Dehydrobenzol entstehen kann^{95c)}. Bei keiner der Reaktionen von 2-Ethoxyphenyllithium in THF wurde dagegen Biphenyl gefunden. Es muß daher angenommen werden, daß 2-Alkoxybiphenyl auf verschiedenen Wegen aus 2-Alkoxyphenyllithium gebildet wird. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Kondensationsmechanismus vorgeschlagen, der die Bildung von 2-Alkoxybiphenyl erklärt, ohne Dehydrobenzol als Zwischenstufe zu verlangen (Kap. 2.2.2.). Dehydrobenzol kann offenbar nur aus solvensgetrennten Ionenpaaren des 2-Alkoxyphenyllithiums entstehen. Diese sollten in der Lage sein, Alkoxyolat zu eliminieren. Die Aggregate des 2-Ethoxyphenyllithiums sind

dagegen in THF so stabil, daß solvensgetrennte Ionenpaare nicht entstehen. Erst der Zusatz von TMEDA, der eventuell sogar das Aufbrechen der Aggregate in monomere Einheiten bewirkt, ionisiert die Kohlenstoff-Lithium-Bindung so weit, daß eine Ionenpaarbildung möglich ist. Bei Propyl- und iso-Butyl-substituierten Derivaten wäre eine Labilisierung der Aggregate durch sterische Wechselwirkungen denkbar.

Weitere gezielte Experimente zur Frage des Dehydrobenzolmechanismus sind bereits geplant.

4. E X P E R I M E N T E L L E R T E I L
=====

4.1. Allgemeine Vorbemerkungen

Alle angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Die Arbeiten mit luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden unter Argon (99.996 %, Messer-Griesheim), das mit wasserstoffbeladenem Kupferkatalysator (BTS-Katalysator, BASF), Silikagel und Molekularsieb 4 Å (Merck) nachgereinigt wurde, durchgeführt.

Diethylether und THF wurden an Aluminiumoxid (z. Chromatographie, Merck)¹⁰⁷⁾ von Peroxiden und Verunreinigungen befreit. Sie wurden über Natriumalanat in einer Argonatmosphäre aufbewahrt und vor der Verwendung frisch destilliert.

Benzol und Isopentan wurden mit Oleum (20 %) thiophen- bzw. alkenfrei gewaschen und dann über Natriumsand bis zur positiven Benzophenonreaktion erhitzt. Die destillierten Lösungsmittel wurden über Natriumdraht in einer Argonatmosphäre aufbewahrt.

Alle Glasgeräte wurden mindestens 24 Stunden lang bei 150° getrocknet und im Argonstrom abgekühlt. Die zusammengesetzten Reaktionsapparaturen wurden zehnmal evakuiert (0.1 Torr) und mit Argon gespült.

Das Infrarot-Spektrum der Säurefraktion (Kap. 2.1.3.) zum Nachweis von Phenol-2-d wurde von Herrn Baudisch, Universität Erlangen-Nürnberg, mit einem Beckman IR 12-Gerät aufgezeichnet.

Die 60 MHz ^1H -NMR-Spektren wurden zum größten Teil von Frau Meloch, Universität Erl.-Nbg., auf einem C-60-HL-Gerät der Firma JEOL, Japan, die 80 MHz- ^1H -NMR-Spektren von mir selbst auf einem WP 80-CW (Bruker AG, Karlsruhe) gemessen. Die Aufnahme der 15.08 MHz ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte von mir mit einem WP 60 (Bruker AG, Karlsruhe).

Die massenspektrometrischen Analysen der Gasphasen (Kap. 2.1.) wurden durch Herrn Biermann, Siemens AG, Erlangen, mit einem Varian MAT CH-5 durchgeführt. Das hochaufgelöste Massenspektrum von Dimethyl-(2-ethoxyphenyl)-silanol wurde von Frau Dr. Krauss, Universität Heidelberg, mit einem Atlas SM 1 (Varian MAT, Bremen) aufgenommen. Für Routinemessungen und die Durchführung der gaschromatographisch-massenspektrometrischen Gemischanalysen stand ein Varian MAT 112 zur Verfügung, das von Frau Döhl, GH Siegen, bedient wurde.

Zur gaschromatographischen Analytik wurden ein Gaschromatograph hp 5700 A (Hewlett-Packard, PENNSYLVANIA, USA) und ein rechnergesteuerter Gaschromatograph hp 5830 A (Hewlett-Packard, PENNSYLVANIA, USA), beide mit FID-Detektoren, betrieben. Sie konnten wahlweise mit folgenden Chromatographiesäulen bestückt werden:

1. SE 30/3m (2 % SE 30 auf Chromosorb W, AW, 80/100 US mesh),
2. Carbowax 20M/3m (2.7 % Carbowax 20M auf Chromosorb G, AW-DCMS, 70/80 US mesh)
3. Celaneseester 9/3m (4 % Trimethylolpropiontripelargonat auf Chromosorb G, AW-DCMS, 70/80 US mesh, nachgesiebt),
4. XE 60/3m (2 % Silicone Gum GE XE 60 auf Chromosorb G, AW-DCMS, 70/80 US mesh, nachgesiebt),

5. SE 30/3m (2 % SE 30 auf Chromosorb G, AW-DCMS, 70/80 US mesh, nachgesiebt).

Es wurde für analytische Probleme ein Temperaturprogramm mit 2 Minuten isothermer Vorheizzeit bei 80° und anschließender Erhöhung der Säulentemperatur auf 180° (SE 30: 200°) mit einem Gradienten von $8^{\circ}/\text{min}$. durchgeführt.

Die quantitativen gaschromatographischen Analysen wurden mit dem Gaschromatographen hp 5830 A und der XE 60-Säule ausgeführt. Die digitale Vorgabe der Meßparameter gestattete eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit der Messungen (z.B. Retentionszeiten besser 0.05 min an einem Tag, 0.1 an verschiedenen Tagen).

Die präparative gaschromatographische Reinigung von Substanzen erfolgte mit einem hp 1075 C (Hewlett-Packard, BÖBLINGEN, baugleich mit APG 402, Dr. Hupe Apparatebau), der mit einer vier Meter langen SE 30-Säule (8 % SE 30 auf Chromosorb W, AW, DCMS, 60/70 US mesh, nachgesiebt) ausgestattet war.

4.2. Quantitative gaschromatographische Analyse

Zur quantitativen gaschromatographischen Analyse wurden die mit der GC-Säule XE 60 erhaltenen Gaschromatogramme elektronisch integriert (hp 5830 A). Die Flächen A_i der durch Zumischen auf derselben Säule identifizierten Substanzpeaks i wurden mit stoffspezifischen Korrekturfaktoren f_i multipliziert und durch die Summe aller ausgewerteten, korrigierten Flächen $\sum_i A_i f_i$ dividiert (100 % Methode^{88a}). Man erhielt so die Konzentrationen c_i der Komponenten in Gewichtsprozent (Gew.-%).

$$c_i = \frac{A_i \cdot f_i}{\sum_i A_i f_i} \cdot 100 \quad (\text{Gew.-%})$$

Alle nicht eindeutig identifizierten Substanzen, die ein definiertes Massenspektrum bei der GC-MS-Analyse zeigten, wurden angegeben. Ihre Konzentrationen verstanden sich in Flächenprozent (Fl.-%), bezogen auf die ausgewertete Flächensumme. Lösungsmittel wurden nicht berücksichtigt, da sich Diethylether und THF auf den verwendeten GC-Säulen nicht reproduzierbar integrieren ließen.

Die Chromatogramme wiesen in der Regel mehr Signale auf, als schließlich ausgewertet werden konnten. Viele dieser Substanzen entzogen sich der Analyse durch ihre geringe Konzentration. Es wurden routinemäßig Massenspektren von Substanzen erhalten, deren Konzentrationen unter 0.1 Fl.-% lagen (unter Berücksichtigung der Lösungsmittelflächen: unter 0.01 Fl.-%). Einige Peakflächen unbekannter Substanzen waren in der Größenordnung der identifizierten Verbindungen. Sie zeigten immer ein typisches Massenspektrum, das auf Silikone schließen ließ¹⁰⁸). Diese Substanzen konnten beim Einengen der Proben in die Analysesubstanz gelangt sein. Zwei typische Chromatogramme seien angeführt.

Chromatogramm 1:

Gesamtfläche:	29331690 (Flächen-Einheiten)	11 Peaks
berücksichtigte Peakfläche:	28815280 = 98.24 %	6 Peaks
unterschlagene Peakfläche:	516410 = 1.76 %	5 Peaks

Chromatogramm 2:

Gesamtfläche:	25053310	14 Peaks
berücksichtigte Fläche:	24851440 = 99.19 %	6 Peaks
unterschlagnene Fläche:	202170 = 0.81 %	8 Peaks

4.2.1. Bestimmung der stoffspezifischen Korrekturfaktoren

Alle Korrekturfaktoren f_i wurden auf Benzol ($f_{\text{Benzol}} = 1.000$) bezogen.

Zur Bestimmung der Korrekturfaktoren f_i wurden die Substanzen in etwa der gleichen Gewichtsmenge Benzol gelöst und auf der Analysensäule unter genau gleichen Bedingungen chromatographiert. Aus $N = 5 - 10$ Flächenmeßwerten A_i wurden der Mittelwert $\bar{A}_i$ und die (Näherungs-) Standardabweichung Δs_i berechnet.

$$\bar{A}_i = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{N}, \quad \Delta s_i = \pm \left(\frac{\sum (A_i - \bar{A}_i)^2}{N - 1} \right)^{1/2};$$

"Ausreißer" unter den Meßwerten wurden eliminiert, sobald sie die Schranke der 95%igen statistischen Sicherheit des Meßwertes^{88b)} überschritten.

Die Korrekturfaktoren f_i und ihren Fehler Δf_i erhielt man aus den Mittelwerten der Flächenmeßwerte $\bar{A}_i$ mit ihren Standardabweichungen Δs_i und den Einwaagen an Substanz i (x_i) und an Benzol (x) (Fläche A) nach der Formel⁸⁹⁾:

$$f_i = \frac{x_i \cdot A}{x \cdot \bar{A}_i} \quad \pm \quad \Delta f_i = \frac{x_i \cdot A}{x \cdot (\bar{A}_i \pm \Delta s_i)}$$

Sie sind in der Tabelle 55 zusammengestellt.

Tabelle 55: Bestimmte stoffspezifische Korrekturfaktoren f_i

Substanz i	$\pm \Delta s_i$	f_i	$\pm \Delta f_i$
Phenol	0.555	1.35	0.09
Phenetol	0.641	1.20	0.07
n-Propyl-phenyl-ether	0.697	1.07	0.09
i-Butyl-phenyl-ether	0.764	0.99	0.10
2-Ethylphenetol	0.296	1.36	0.08
n-Butylphenetol	0.651	0.82	0.06
Biphenyl	1.643	0.73	0.21
2-Ethoxybiphenyl	1.402	1.30	0.14
2-n-Propyloxybiphenyl	0.045	1.39	0.003
2-i-Butyloxybiphenyl	0.592	1.47	0.05
2-Ethoxyphenol	0.988	1.70	0.30
2-Ethoxybenzylalkohol	0.173	1.39	a)
2-n-Propyloxybenzylalkohol	0.614	1.63	a)
2-Ethoxybenzoesäure-methylester	0.280	2.12	a)
N,N-Dimethylanilin	0.319	0.94	0.07
Silanol-196	0.425	1.90	0.28

a) Zu wenige Meßwerte für eine statistische Auswertung

Von den Substanzen in Tabelle 56 konnte kein stoffspezifischer Korrekturfaktor bestimmt werden, da sie nicht in ausreichender Reinheit vorlagen. Die angegebenen Faktoren f_i wurden durch lineare Extrapolation auf der Grundlage der gemessenen abgeschätzt.

Tabelle 56: Abgeschätzte stoffspezifische Korrekturfaktoren f_i

Substanz i	f_i
2-sec-Butylphenetol	0.82
2,2'-Diethoxybiphenyl	1.20
2-Propyloxy-ethylbenzol	1.23
2-Propyloxy-butylbenzole (n- und sec)	0.70

Tabelle 56: (Fortsetzung)

Substanz i	f_i
3-(2-Propyloxyphenyl)-pentan	0.70
i-Butyloxy-ethylbenzol	1.15
i-Butyloxy-butylbenzole (n-, tert- und sec)	0.61

4.2.2. Abschätzung des Fehlers der quantitativen gaschromatographischen Analyse

Um den Fehler der quantitativen Auswertung der Gaschromatogramme von Reaktionslösungen zu bestimmen, wurde eine Probe dreimal an verschiedenen Tagen integriert und die Konzentration der Komponenten berechnet. Aus den Standardabweichungen der Meßwerte erhielt man den "Vertrauensbereich q" der Meßwerte nach der Formel^{88c)}:

$$q = \Delta s \cdot \frac{t(95,N)}{N^{1/2}} = \Delta s \cdot 2.48$$

Der statistische Faktor $t(95,N)$ wurde der Literatur^{88c)} entnommen. Die Division durch den Mittelwert der gemessenen Konzentrationen $\bar{c}_i$ ergab den Fehler. Er ist in Tabelle 57 für die untersuchte Analysenlösung angegeben.

Tabelle 57: Fehlerabschätzung an einer authentischen Analysenlösung

Substanz i	$\bar{c}_i$ (Gew.-%)	$\pm \Delta s_i$	Fehler (%)
Phenetol	88.01	0.481	1.4
Ethylphenetol	0.10	0.01	23.6
Phenol	1.74	0.02	3.3
Silanol-196	7.34	0.40	13.5

Tabelle 57: (Fortsetzung)

Substanz i	$\bar{c}_i$ (Gew.-%)	$\pm \Delta s_i$	Fehler (%)
2-Ethoxybiphenyl	2.23	0.08	8.9
2,2'-Diethoxybiphenyl	0.58	0.05	22.8

Man erkennt, daß der Fehler bei geringen Substanzmengen (z. B. Ethylphenetol) und bei Peaks, die ein starkes Tailing zeigten (2,2'-Diethoxybiphenyl), bis zu 25 % des Meßwertes ausmachen konnte.

Der Fehler der Methode kann den Standardabweichungen der Korrekturfaktorbestimmungen entnommen werden. Er liegt in den meisten Fällen unter einem Prozent (Tab. 55, 1 % entspricht einer Standardabweichung von 0.77).

4.3. Herstellung der Ausgangsverbindungen

4.3.1. Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Veretherung von Phenolen

4.3.1.1. Veretherung von Phenolen mit Diethylsulfat in wässrigem Alkali⁸²⁾

In einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Innenthermometer wurde zu einer Lösung des Phenols in 10 % wässriger Natron- oder Kalilauge (1.25 Mol pro saure Gruppe), unter heftigem Rühren mit einem Magnetrührer, Diethylsulfat (1.1 Mol pro phenolischer Gruppe) so langsam zugetropft, daß die Innentemperatur nicht über 40° stieg. Nach beendetem Zutropfen wurde über Nacht bei Raumtemperatur weiter gerührt und dann die Mischung etwa eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Die organische Phase wurde nach dem Erkalten abgetrennt und die wässrige fünfmal mit

etwa 1/10 ihres Volumens an Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen wurden über Nacht mit Magnesiumsulfat getrocknet, dann wurde der Diethylether am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Produkt reinigte man destillativ oder - gegebenenfalls - gaschromatographisch.

Sehr empfindliche Phenole (z. B. Bromphenol) wurden unter Argon verethert. Unumgesetzte, sehr wertvolle Phenole wurden nach Ansäuren der wässrigen Phase zurückgewonnen.

4.3.1.2. Veretherung von Phenolen mit Alkylhalogeniden in absolutem Ethanol⁸²⁾

Unter Schutzgas wurde in einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter durch Eintragen von Natriumstückchen in absoluten Ethylalkohol eine etwa 0.5 molare Lösung von Natriumethanolat hergestellt. Hierzu gab man das in wenig absolutem Ethanol gelöste Phenol. Das Alkylhalogenid wurde langsam in die siedende Lösung eingetropft. Man erhitzte anschließend noch mindestens fünf Stunden lang zum Sieden und destillierte dann den Alkohol langsam über eine Vigreux-Kolonne ab. Der Destillationsrückstand wurde mit soviel 10 % wässriger Natronlauge versetzt, daß sich das ausgefallene Natriumhalogenid gerade löste. Dann wurde der Ether abgetrennt und die wässrige Phase fünfmal mit 1/5 bis 1/10 ihres Volumens an Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen wurden mit 2n Natronlauge und dann mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat etwa 12 Stunden lang stehengelassen. Nach dem Abziehen des Diethylethers wurde das Produkt fraktioniert oder gaschromatographisch gereinigt.

4.3.1.3. Veretherung von Phenolen im Zweiphasen-System mit Alkylhalogeniden unter Zusatz von Phasentransfer-Katalysatoren¹⁰⁹⁾

Einer Mischung aus gleichen Teilen Dichlormethan und 0.3 n Natronlauge wurde so viel Phenol zugegeben, daß die Natronlauge im 1.5fachen molaren Überschuß vorlag. Alkylhalogenid wurde - bezogen auf Phenol - im doppeltmolaren Überschuß eingesetzt. Als Phasentransfer-Katalysator wurde etwa 1/100 der Molmenge des Phenols an Tetra-n-butyl-ammoniumjodid zugesetzt. Die Mischung wurde fünf Stunden lang im festverschlossenen Kolben heftig geschüttelt. (Anm.: Bloßes Rühren der Mischung führte zu erheblich verringerten Ausbeuten trotz vielfach längerer Reaktionszeiten).

Danach wurde die organische Schicht abgetrennt und die wäßrige fünfmal mit 1/10 ihres Volumens an Dichlormethan extrahiert. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand mit Wasser vermischt. Das Produkt wurde mit Diethylether extrahiert und unumgesetztes Phenol aus der etherischen Lösung mit 2n Natronlauge oder mit "Claisens-Alkali" (s. unten) entfernt. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde der Diethylether abgezogen und das Produkt fraktioniert oder gaschromatographisch gereinigt.

Claisens-Alkali:

350 g Kaliumhydroxid werden in 250 ml Wasser gelöst und mit Methanol auf 1 l aufgefüllt.

4.3.2. Herstellung der Alkyl-phenyl-ether

Phenetol

wurde nach Methode 4.3.1.1. in wässriger Kalilauge aus frisch destilliertem Phenol und Diethylsulfat hergestellt. Die Ausbeuten schwankten, je nach Zutropfgeschwindigkeit des Diethylsulfats, zwischen 65 und 85 %. Zur Reinigung wurde das Phenetol über eine 1 m lange Spiegelkolonne (Raschigringe, Rücklaufverhältnis ca. 1 : 60) destilliert. Die so erzielte Reinheit lag bei 99.8 % (gaschromatographisch). Um Spuren von Phenol abzutrennen, wurde das Phenetol - nach Bedarf - gaschromatographisch gereinigt (Reinheit: > 99.99 %).

Physikalische Eigenschaften:

wohlriechendes, wasserhelles Öl,

Kp₁₂: 57.0 - 57.5° C (Lit.⁸³): Kp₁₂: 57° C);

¹H-NMR-Spektrum: (CDCl₃, 60 MHz):

δCH₃ = 1.22 ppm, t (J = 6.6 Hz);

δCH₂ = 3.66 ppm, q (J = 6.6 Hz);

δC₆H₅ = 6.3 - 7.0 ppm, m.

¹³C-NMR-Spektrum: vgl. Kap. 2.12.1.

Massenspektrum (GC-Einlaß);

m/e	I (%B)	m/e	I (%B)	m/e	I (%B)
122	22.9	66	29.8	50	9.5

Massenspektrum (Fortsetzung)

m/e	I (%B)	m/e	I (%B)	m/e	I (%B)
95	5.0	65	17.7	40	9.3
94	100.0	55	6.3	39	30.0
77	11.6	51	16.6	38	7.9

n-Propyl-phenyl-ether

wurde aus frisch destilliertem Phenol und n-Propylbromid (Merck) nach der Methode 4.3.1.2. hergestellt.

Ansatz: 47 g (0.5 Mol) Phenol

61.5 g (0.5 Mol) n-Propylbromid

Ausbeute: 47.6 g (0.35 Mol), entspr. 70 % d. Th.

Reinheit: 99.98 %, von Lithiumalanat über eine 20 cm Vigreux-kolonne destilliert.

Physikalische Eigenschaften:

Kp₁₂: 69 - 70° C, (Lit.¹¹⁰): Kp₇₂₅: 190 - 191°C)

wasserhelle, wohlriechende, ölige Flüssigkeit.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 80 MHz):

δ_{OCH₂} = 3.60 ppm, t (J = 6.2 Hz);

δ_{CH₂} = 1.70 ppm, sext (J = 7.0 Hz);

δ_{CH₃} = 0.96 ppm, t (J = 6.9 Hz);

δ_{C₆H₅} = 6.53 - 7.08 ppm, m.

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, 15.08 MHz):

Phenylbereich:

δ_{C-1} = 161.4 ppm

δ_{C-2,6} = 116.6 ppm

Ethergruppe:

δ_{C-1} = 60.2 ppm

δ_{C-2} = 22.7 ppm

¹³C-NMR-Spektrum (Fortsetzung)

Phenylbereich:

Ethergruppe:

$\delta_{C-3,5} = 132.0 \text{ ppm}$

$\delta_{C-3} = 10.3 \text{ ppm}$

$\delta_{C-4} = 122.4 \text{ ppm}$

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	I (%B)	m/e	I (%B)
136	14.4	65	8.4
95	6.0	51	8.3
94	100.0	43	7.1
77	8.9	41	12.5
		39	14.0

iso-Butyl-phenyl-ether

wurde aus frisch destilliertem Phenol und iso-Butylbromid (Merck) nach Methode 4.3.1.2. hergestellt.

Ansatz: 47 g (0.5 Mol) Phenol

68.5 g (0.5 Mol) i-Butylbromid

Ausbeute: 30 g (0.2 Mol), entspr. 40 % d. Th.

Reinheit: 99.98 %, von Lithiumalanat über eine 20 cm Vigreux-kolonne destilliert.

Physikalische Eigenschaften:

wasserhelles, angenehm riechendes Öl,

Kp₁₂: 79 - 80° C, (Lit.¹¹¹): Kp₇₁₉: 175-177° C)

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 80 MHz):

$\delta_{OCH_2} = 3.53 \text{ ppm, d (J = 5.8 Hz)}$

$\delta_{CH} = 1.98 \text{ ppm, sept (J = 5.8 Hz)}$ (vermutlich wenig intensives Nonett);

¹H-NMR-Spektrum (Fortsetzung)

δ_{CH_3} = 0.97 ppm, d (J = 5.8 Hz);

$\delta_{\text{C}_6\text{H}_5}$ = 6.50 ppm - 7.12 ppm, m

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	I (%B)	m/e	I (%B)
150	6.8	65	5.3
95	7.5	57	8.7
94	100.0	51	6.7
77	8.4	41	22.8
66	9.4	39	13.4

2-Ethoxy-biphenyl

wurde aus 2-Hydroxybiphenyl (Merck) nach Methode 4.3.1.1. hergestellt.

Ansatz: 85 g (0.5 Mol) 2-Hydroxybiphenyl

92,5 g (78 ml, 0.6 Mol) Diethylsulfat

Ausbeute: 83.2 g (0.42 Mol), entspr. 84 % d. Th.

Reinheit: 99.99 %, von Natriumalanat über eine 20 cm Vigreux-kolonnen destilliert

Physikalische Eigenschaften:

bei Raumtemperatur eisartig erstarrendes, wasserhelles Öl,

Kp₁₂: 149 - 150° C (Lit.¹¹²): Kp₆: 128 - 132° C)

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 80 MHz):

δ_{CH_3} = 1.08 ppm, t (J = 6.7 Hz);

δ_{CH_2} = 3.67 ppm, q (J = 6.7 Hz);

$\delta_{\text{C}_{12}\text{H}_{11}}$ = 6.48 - 7.27 ppm, m.

^{13}C -NMR-Spektrum: vgl. Kap.

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	I (%B)	m/e	I (%B)	m/e	I (%B)
198	94.0	169	92.7	141	46.4
183	17.0	168	14.4	139	16.5
171	36.8	152	13.5	115	40.2
170	100.0	142	17.6		

Ethyl-d₅-phenyl-ether

wurde aus Phenol und Ethyl-d₅-bromid (Sharp & Dohme) nach Methode 4.3.1.2. hergestellt.

Ansatz: 10 g (87.7 mMol) Ethyl-d₅-bromid

8.6 g (92 mMol) Phenol

Ausbeute: roh: 7.2 g (56.7 mMol) entspr. 65 % d. Th.

rein: 3.3 g (26 mMol), entspr. 30 % d. Th.

Reinheit: 99.99 %, gaschromatographisch gereinigt.

^1H - und Massenspektrum nicht aufgenommen!

^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 15.08 MHz):

$\delta_{\text{CD}_3} = 13.8 \text{ ppm } (J_{\text{C-D}} = 19.3 \text{ Hz});$

$\delta_{\text{CD}_2} = 62.4 \text{ ppm } (J_{\text{C-D}} = 22.0 \text{ Hz});$

$\delta_{\text{C-1}} = 159.2 \text{ ppm};$

$\delta_{\text{C-2,6}} = 114.6 \text{ ppm } (J_{\text{C-H}} = 159.2 \text{ Hz});$

$\delta_{\text{C-3,5}} = 129.5 \text{ ppm } (J_{\text{C-H}} = 159.2 \text{ Hz});$

$\delta_{\text{C-4}} = 120.6 \text{ ppm } (J_{\text{C-H}} = 161.5 \text{ Hz});$

Ethyl-phenyl-d₅-ether

wurde aus Phenol-d₅ (Sharp & Dohme) und Ethylbromid nach Methode 4.3.1.2. hergestellt.

Ansatz: 1.0 g (10 mMol) Phenol-d₅

1.2 g (11 mMol) Ethylbromid

Ausbeute: roh: 1.0 g (7.9 mMol), entspr. 80 % d. Th.

rein: 0.19 g (1.47 mMol), entspr. 15 % d. Th.

Reinheit: 99.99 %, gaschromatographisch gereinigt.

Keine Spektren aufgenommen.

Ethyl-2,2,2-d₃-phenyl-ether

a) Ethanol-2,2,2-d₃^{84,113)}

In einem 250 ml Dreihalskolben (Magnetührer) mit Rückflußkühler (verschlossen durch ein Quecksilberventil), Tropftrichter und Schutzgasanschlußstück mit Hahn ließ man zu einer Suspension von 12.5 g (0.262 Mol) Lithiumalanat in 50 ml Diethylenglykol-diethylether unter Rühren und Kühlen mit Eis 10 ml (entspr. 11.2 g = 0.175 Mol) Tetradeuteroessigsäure in 10 ml Diethylenglykoldiethylether zutropfen.

Man entfernte die Kühlung und rührte über Nacht. Dann wurden unter Kühlen 100 ml (0.8 Mol) Ethylenglykolmonophenylether zugetropft. Der Tropftrichter wurde entfernt und der Rückflußkühler durch einen Destillationsaufsatz mit einer 20 cm-Vigreux-Kolonnen ersetzt. Der Ethanol-d₃ wurde langsam unter ständigem Rühren aus der Lösung herausdestilliert und anschließend fraktioniert.

Ausbeute: roh: 7.2 g (0.147 Mol), entspr. 84 % d.Th.

rein: 6.6 g (0.135 Mol), entspr. 76 % d.Th.

Siedepunkt: 78° C, Reinheit nicht bestimmt.

b) Darstellung von Ethyl-2,2,2-d₃-bromid^{84,113)}

Der in a) erhaltene Ethanol-d₃ wurde in einem Schlenkrohr unter Rühren und Kühlen (Aceton/Trockeneis) tropfenweise mit einem gro-

Ben Überschuß (31.2 g = 0.116 Mol) Phosphortribromid versetzt und dann 3 Std. lang auf einem Dampfbad unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde in eine Vorlage, die 10 ml 1 n Natronlauge enthielt, destilliert und einige Minuten kräftig geschüttelt, um Verunreinigungen zu entfernen. Nun wurde in eine Vorlage, die 1 g Phosphorpentoxid enthielt, destilliert und wieder geschüttelt, um mitdestilliertes Wasser zu entfernen. Das gleiche wiederholte man mit einer Vorlage, die 5 ml konzentrierte Schwefelsäure enthielt. Endlich wurde in das Vorratsgefäß destilliert.

Ausbeute: 5.75 g (52 mMol), entspr. 36 % d. Th.

(Lit.¹¹³): 67 - 77 %)

Siedepunkt: 38° C (Lit.¹¹³): Kp: 34-39° C), Reinheit nicht bestimmt.

c) Ethyl-2,2,2-d₃-phenyl-ether

wurde aus dem unter b) dargestellten Ethyl-2,2,2-d₃-bromid und Phenol nach Methode 4.3.1.2. hergestellt.

Ansatz: 5.2 g (55 mMol) Phenol

5.75 g (52 mMol) Ethyl-2,2,2-d₃-bromid

Ausbeute: roh: 3.7 g (29.6 mMol), entspr. 57 % d. Th.

rein: 2.4 g (19.2 mMol), entspr. 37 % d. Th.

Reinheit: 99.98 %, von Lithiumalanat über eine 5 cm Vigreux-kolonne destilliert.

¹H-NMR-Spektrum (pur, 60 MHz):

$\delta_{\text{CH}_3} = 1.26 \text{ ppm}$ (Restprotonen), t;

$\delta_{\text{CH}_2} = 3.76 \text{ ppm}$, s;

$\delta_{\text{C}_6\text{H}_5} = 6.37 - 7.17 \text{ ppm}$, m.

Isotopengehalt in β -Stellung: 97.8 % (Aus der Intensität des NMR-Signals).

Ethyl-1,1-d₂-phenyl-d₅-ether

a) Ethanol-1,1-d₂^{84,113)}

Es wurde die für Ethanol-2,2,2-d₃ beschriebene Methode verwandt. Eine Suspension aus 20 g (0.475 Mol) Lithiumaluminiumdeuterid-d₄ in 150 ml absolutem Diethylenglykoldiethylether wurde vorgelegt und 37.5 g (0.48 Mol) absolutes Acetylchlorid zugetropft. Zur Zersetzung gab man 250 ml (2 Mol) Diethylenglykolmonophenylether zu.

Ausbeute: roh: 19.3 g (0.40 Mol), entspr. 84 % d. Th.

rein: 18.0 g (0.375 Mol), entspr. 78 % d. Th.

Siedepunkt: 78° C, Reinheit nicht bestimmt.

b) Anilin-d₅-hydrochlorid⁸⁵⁾

200 ml absoluter Ether wurden mit getrocknetem (konz. Schwefelsäure, Calciumchlorid) Chlorwasserstoffgas gesättigt. Hierzu wurden unter Rühren und Kühlen mit Eis 5 ml Anilin-d₅ getropft. Das ausgefallene Anilin-d₅-hydrochlorid wurde auf einer Fritte abgesaugt und in einem Exsikkator über Kaliumhydroxid und Schwefelsäure im Wasserstrahlvakuum getrocknet.

Ausbeute: 7.0 g (52 mMol), Prozentangabe nicht möglich, da die Dichte des eingesetzten Anilin-d₅ nicht bekannt ist.

Sublimationspunkt: 120 - 130° C.

c) Phenyl-d₅-diazoniumchlorid⁸⁵⁾

In einem Erlenmeyer-Kolben wurde das in b) erhaltene Anilin-d₅-

hydrochlorid in 40 ml frisch destillierter Essigsäure suspendiert und unter Kühlung mit Eis mit 7.0 g (0.06 Mol) ebenfalls frisch destilliertem Isoamylnitrit versetzt. Bald verschwand das ungelöste Anilin-d₅-hydrochlorid, und durch Eintropfen in eine Natriumacetatlösung wurde auf Vollständigkeit der Diazotierung geprüft (es darf sich kein gelber Niederschlag bilden). Nun ließ man langsam getrockneten Ether in die Lösung fließen bis die Fällung des Phenyl-d₅-diazoniumchlorids vollständig war (fällt das Salz nicht als Kristallbrei, sondern als Öl, so kann man es durch Zugabe von Essigsäure wieder lösen und umfällen). Der Kristallbrei wurde auf einer Nutsche abgesaugt und mehrmals mit kaltem, trockenem Ether gewaschen. Wegen der Explosionsgefahr wurde nur Luft durchgesaugt, bis das Produkt staubtrocken war. Ausbeute und Reinheit nicht bestimmt.

d) Ethyl-1,1-d₂-phenyl-d₅-ether⁸⁵⁾

Das in c) erhaltene Phenyl-d₅-diazoniumchlorid wurde in einen Erlenmeyer-Kolben mit Rückflußkühler überführt und mit dem in a) erhaltenen Ethanol-d₂ übergossen. Bei Raumtemperatur entwickelte sich langsam Stickstoff. Nachdem der größte Teil des Diazoniumsalzes gelöst war, wurde auf dem Wasserbad erwärmt und 2 Std. zum Rückfluß erhitzt. Die Lösung war weinrot gefärbt und klar. Der Alkohol wurde abdestilliert und der Rückstand mit dem 20-fachen Volumen Wasser versetzt. Die etherische Phase wurde abgetrennt und die wässrige fünfmal mit je 10 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen wurden über Kaliumcarbonat getrocknet, abfiltriert, und der Ether wurde abdestilliert. Das Phenetol-d₇ mußte gaschromatographisch gereinigt werden, da es durch Destillieren nicht rein erhalten wurde.

Ausbeute: destilliert: 2.8 g (21.7 mMol), entspr. 42 % d. Th.
gaschromatographisch gereinigt: 2.1 g (16.3 mMol),
entspr. 31 % d. Th.

Siedepunkt: K_{P12} : 57.5 - 58° C.

Reinheit: 99.99 % (nach gaschrom. Reinigung).

¹H-NMR-Spektrum:

$\delta_{CH_3} = 1.25$ ppm, s;

$\delta_{CH_2} = 3.64$ ppm (Restprotonen), q;

$\delta_{C_6H_5} = 6.67$ ppm (Restprotonen), s;

Isotopengehalt:

in α -Stellung: 96.5 %

im Phenylring: 97.3 %

(aus den Intensitäten der NMR-Signale).

4.3.3. Herstellung der kristallinen Lithiumverbindungen

Ethyllithium⁸⁰⁾

a) Darstellung einer Lösung von Ethyllithium in Isopentan

Es wurde ein 500 ml Dreihalskolben (Magnetrührer) mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Stickstoffanschluß (mit Quecksilberventil) als Reaktionsgefäß benutzt. In den Kolben wurden 200 ml Isopentan und 3.8 g (0.56 g-Atom) Lithium in Schnitzeln gegeben. Der Tropftrichter enthielt 21.8 g (0.2 Mol) Ethylbromid, von dem etwa 1/8 des Volumens in den Kolben getropft wurde. Die Reaktion sprang sofort an, was sich durch Sieden des Isopentans bemerkbar machte. Nach 10 Minuten war die Lösung völlig opak. Der Niederschlag war blau-violett. Das Ethylbromid wurde nun in kleinen Portionen über 3 Std. hinweg zugegeben, und anschließend ließ

man weitere 2 Std. bei Raumtemperatur rühren.

b) Darstellung einer benzolischen Lösung von Ethyllithium

Zu der Reaktionsmischung wurden 120 ml Benzol gegeben und die Lösung auf ca. 35° C erwärmt. Nun wurden der Tropftrichter im lebhaften Argonstrom entfernt und der Rückflußkühler durch eine Destillationsapparatur ersetzt. Unter ständigem Rühren wurden 170 - 180 ml Isopentan abdestilliert. Die Lösung drückte man durch einen Teflonschlauch in eine argongefüllte Schlenkbürette, in der sie 12 Std. ruhig stand, um den Niederschlag aus Lithiumbromid zu sedimentieren.

c) Isolierung des kristallinen Ethyllithiums

Die Apparatur zur Isolierung des kristallinen Ethyllithiums bestand aus einem 250 ml Dreihalskolben, an den eine Destillationsapparatur und eine Glasfilterfritte mit Schlenkrohr angeschlossen waren. Die benzolische Lösung des Ethyllithiums wurde nun vorsichtig in den Kolben dekantiert, dann wurden 60 ml Benzol abdestilliert und zum Rückstand 20 ml Isopentan gegeben. Die Mischung wurde mit Eis/Kochsalz gekühlt, und alsbald fiel ein dichter Kristallbrei aus, der mit dem Lösungsmittel rasch in die Fritte gespült wurde. Man filtrierte die Mutterlauge ab, wusch viermal mit kaltem Isopentan und trocknete im Ölvakuum. Die trockenen Kristalle überführte man in das Aufbewahrungsgefäß. Auf ein Umkristallisieren wurde verzichtet, da kein Wert auf völlige Salzfreiheit gelegt wurde.

Ausbeute: die Ausbeuten schwankten zwischen 25 und 35 % (Lit.⁸⁰⁾ :

32 - 35 %) (1.82 - 2.55 g)

Die benzolische Mutterlauge hatte einen Titer von 0.73 - 0.97 Mol/l (100 - 150 ml).

Eigenschaften: leichtes, weißes Pulver; sehr pyrophor.

Ethyl-d₅-lithium

wurde analog der oben beschriebenen Methode dargestellt.

Ansatz: 16 g (140 mMol) Ethyl-d₅-bromid

2.6 g (370 mgAtom) Lithium

Ausbeute: (63.4 mMol), entspr. 51 % d. Th.

und 71 ml benzolische Lösung, Titer 1.1 Mol/l.

2-Ethoxyphenyllithium

Kristallines 2-Ethoxyphenyllithium wurde in Abwandlung der von Seebach und Neumann⁴³⁾ beschriebenen Methode in Isopentan statt in Diethylether hergestellt.

a) Herstellung einer Lösung von tert-Butyllithium in Isopentan¹¹⁴⁾

In einem sorgfältig getrockneten und mit Argon gespülten 1 l-Dreihalskolben mit Magnetrührer, Tropftrichter und Rückflußkühler (mit Ansatz zum Einleiten von Argon und mit einem Quecksilberventil verschlossen) wurden 7 g (1 g-Atom) Lithium im 250 ml Isopentan vorgelegt. (Beste Ausbeuten wurden erzielt, wenn Lithiumsand (0.5 - 1 mm Ø), der mit 2 % Natrium legiert war, verwendet wurde). Das Isopentan wurde zum Sieden erhitzt, und unter lebhaftem Rühren tropfte man 46,3 g (0.5 Mol) tert-Butylchlorid, gelöst in 250 ml Isopentan, so rasch zu, daß die Lösung auch ohne äußere Heizung am Sieden blieb. Zum Schluß rührte man noch eine Stunde bei Raumtemperatur. Die Lösung wurde in ein Schlenkrohr

dekantiert, und durch Gilman'sche Doppeltitration⁹³⁾ wurde der Gehalt bestimmt.

Ausbeuten: 50 - 80 %.

b) 2-Bromphenetol

wurde nach der in Kap. 4.3.1.1. beschriebenen Methode aus 2-Bromphenol (Merck) hergestellt.

Ansatz: 100 g (0.58 Mol) 2-Bromphenol
98 g (0.64 Mol) Diethylsulfat

Ausbeute: roh: 93.3 g (0.46 Mol), entspr. 80 % d. Th.
rein: 79.8 g (0.39 Mol), entspr. 67 % d. Th.

Reinheit: 99.99 % (über eine 1 m lange Drehbandkolonne destilliert)

Physikalische Eigenschaften:

Kp₁₂: 108 - 109.5° C (Lit.¹¹⁵⁾; Kp: 218° C)

wasserhelles, unangenehm riechendes, schweres Öl, das an der Luft rasch braun wird.

¹H-NMR-Spektrum: (pur, 60 MHz):

δ_{CH_3} = 1.30 ppm, t (J = 6.9 Hz);

δ_{CH_2} = 3.38 ppm, q (J = 6.9 Hz);

$\delta_{\text{C}_6\text{H}_4}$ = 6.45 - 7.44 ppm, m.

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	I (%B)	m/e	I (%B)	m/e	I (%B)	m/e	I (%B)
202	25.9	157	2.3	119	3.3	92	10.4
200	27.3	155	2.3	117	3.3	65	59.5
174	100.0	145	3.9	94	2.8	64	31.9
172	96.9	143	3.9	93	30.1	63	25.2

c) 2-Ethoxyphenyllithium

In einem sorgfältig getrockneten und mit Argon gespülten Dreihalskolben mit Rückflußkühler (mit Ansatz zum Einleiten von Argon und durch ein Quecksilberventil verschlossen) und Magnetrührer legte man eine Lösung von tert-Butyllithium in Isopentan vor. Mit einer Injektionsspritze, deren Nadel durch eine Gummikappe gestoßen wurde, die einen freien Hals des Reaktionsgefäßes verschloß, tropfte man dann unter Rühren 2-Bromphenetol (0.5 Mol bezogen auf tert-Butyllithium) so langsam zu, daß das Isopentan nicht zu heftig siedete (Vorsicht: Induktionszeit!). Nach Beendigung des Zutropfens rührte man noch 2 - 3 Stunden bei Raumtemperatur und dekantierte dann das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wurde zur Reinigung in warmem Benzol digeriert und auf einer Glasfritte (G3) gesammelt. Er wurde dreimal mit Isopentan aufgerührt und dann im Ölvakuum (0.1 Torr) bei Raumtemperatur getrocknet. Man erhielt ein leichtes, gelbliches Pulver, das mäßig pyrophor war.

Ausbeute: nach dem Reinigen ca. 80 - 90 % (enthielt noch Lithiumbromid).

¹³C-NMR-Spektrum: vgl. Kap. 2.12.2.

Die Deuterolyse eines Teils ergab Phenetol-2-d (aus dem ¹³C-NMR-spektrum) mit einem Deuterierungsgrad von 99.8 % (massenspektrometrisch), das wechselnde Mengen (0.5 - 1 %) 2,2'-Diethoxybiphenyl enthielt.

In den Waschlösungen waren - nach der Deuterolyse - folgende Verbindungen nachweisbar:

2-Bromphenetol (Spuren)

Phenetol-2-d

2-tert-Butylphenetol

2-Ethoxybiphenyl (Spuren)

2,2'-Diethoxybiphenyl

sowie Di- und Tri-isobutylen (Massenspektren stimmten mit der Literatur⁸⁷⁾ überein).

4.4. Darstellung der Vergleichsubstanzen

Ethylphenetol

wurde nach der Methode 4.3.1.1. aus 2-Hydroxy-ethylbenzol (Merck) hergestellt.

Ansatz: 24.4 g (0.2 Mol) 2-Hydroxy-ethyl-benzol

34 g (0.22 Mol) Diethylsulfat

Ausbeute: roh: 20.7 g (0.138 Mol), entspr. 69 % d. Th.

destilliert: 18.8 g (0.125 Mol), entspr. 62 % d. Th.

z. T. gaschromatographisch gereinigt, Reinheit: 99.9 %.

Physikalische Eigenschaften:

wasserhelles, phenolisch riechendes Öl,

Kp: 180 - 190° C, (Lit.¹¹⁶): Kp: 189-192° C)

¹H-NMR-Spektrum (pur, 60 MHz):

Ethergruppe: $\delta_{\text{CH}_3} = 1.2 \text{ ppm, t (J = 6.6 Hz)}$;

$\delta_{\text{CH}_2} = 3.6 \text{ ppm, q (J = 6.6 Hz)}$;

Alkylgruppe: $\delta_{\text{CH}_3} = 1.1 \text{ ppm, t (J = 7.3 Hz)}$;

$\delta_{\text{CH}_2} = 2.6 \text{ ppm, q (J = 7.3 Hz)}$

Phenylring: $\delta_{\text{C}_6\text{H}_4} = 6.3 - 7.0 \text{ ppm, m.}$

^{13}C -NMR-Spektrum: vgl. Kap. 2.12.3.

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	I (%B)	m/e	I (%B)
150	35.7	107	100.0
135	17.9	91	12.3
122	23.0	79	10.5
121	12.3	77	21.0

2-n-Propoxy-ethylbenzol

wurde nach der Methode 4.3.1.2. aus 2-Hydroxyethylbenzol (Merck) und n-Propylbromid (Merck) hergestellt.

Ansatz: 5 g (41 mMol) 2-Hydroxy-ethyl-benzol
6.2 g (50 mMol) n-Propylbromid

Ausbeute: 4.5 g (27 mMol) entspr. 66 % d. Th.

Reinheit: 98 %, destilliert.

Physikalische Eigenschaften:

Kp: 219 - 221° C, (Lit.¹¹⁷⁾; Kp: 220 - 222° C)

wasserhelles Öl.

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 80 MHz):

Triplett	$\delta = 0.97 \text{ ppm}$ ($J = 6.7 \text{ Hz}$)	} 6 H;
Triplett	$\delta = 1.14 \text{ ppm}$ ($J = 6.7 \text{ Hz}$)	
Sextett	$\delta = 1.70 \text{ ppm}$ ($J = 5.7 \text{ Hz}$)	2 H;
Quartett	$\delta = 2.55 \text{ ppm}$ ($J = 7.4 \text{ Hz}$)	2 H;
Triplett	$\delta = 3.68 \text{ ppm}$ ($J = 5.8 \text{ Hz}$)	2 H;
Multiplett	$\delta = 6.40 - 6.98 \text{ ppm}$,	4 H.

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	I (%B)	m/e	I (%B)	m/e	I (%B)	m/e	I (%B)
164	9.8	103	3.8	79	10.0	51	8.4
122	29.5	94	1.1	78	4.1	43	11.1
108	7.5	91	6.4	77	28.4	39	10.5
107	100.0	89	1.1	65	5.1	41	14.8

n-Butylphenetol

a) 2-Ethoxybenzaldehyd

wurde nach der Methode 4.3.1.1. aus Salicylaldehyd (Merck) hergestellt.

Ansatz: 61 g (0.5 Mol) Salicylaldehyd

85 g (0.55 Mol) Diethylsulfat

Ausbeute: roh 50.6 g (0.34 Mol), entspr. 67 % d. Th.

rein: 45.2 g (0.3 Mol), entspr. 60 % d. Th.

Reinheit: 96 %, destilliert.

Physikalische Eigenschaften:

Kp₁₅: 128 - 131° C, (Lit.¹¹⁸): Kp: 247 - 249° C)

hochviskoses, farbloses Öl.

¹H-NMR-Spektrum: (CDCl₃, 60 MHz (WP 60)):

$\delta_{\text{CH}_3} = 1.40 \text{ ppm, t (J = 7.0 Hz)}$; $\delta_{\text{C}_6\text{H}_4} = 6.83 - 7.91 \text{ ppm, m}$;

$\delta_{\text{CH}_2} = 4.07 \text{ ppm, q (J = 7.0 Hz)}$; $\delta_{\text{CHO}} = 10.57 \text{ ppm, s}$.

b) 1-(2-Ethoxyphenyl)-butanol-1

wurde aus 2-Ethoxybenzaldehyd mit n-Propylmagnesiumbromid nach einer allgemeinen Vorschrift¹¹⁹⁾ zur Umsetzung von Grignard-Verbindungen mit Aldehyden und Ketonen hergestellt.

Ansatz: 24.4 g (0.2 Mol) 2-Ethoxybenzaldehyd

37 g (0.3 Mol) n-Propylbromid

7.5 g (0.3 g-Atom) Magnesium

Ausbeute: roh 36.8 g (0.19 Mol) entspr. 63 % d. Th.

spaltete beim Destillieren Wasser ab.

¹H-NMR-Spektrum: (CDCl₃, 60 MHz (WP 60)):

Ethergruppe: $\delta_{\text{CH}_3} = 1.37 \text{ ppm, t (J = 7.0 Hz);}$

$\delta_{\text{CH}_2} = 3.99 \text{ ppm, q (J = 7.0 Hz);}$

Alkan-Gruppe: $\delta = 0.90 - 1.80 \text{ ppm, m;}$

$\delta_{\text{CHOH}} = 4.93 \text{ ppm, t (J = 6.2 Hz);}$

$\delta_{\text{OH}} = 3.05 \text{ ppm, s;}$

Phenylring: $\delta = 6.75 - 7.45 \text{ ppm, m.}$

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, 15.08 MHz):

Ethergruppe: $\delta_{\text{C-1}} = 63.8 \text{ ppm, } \delta_{\text{C-2}} = 14.1 \text{ ppm;}$

Alkylgruppe: $\delta_{\text{C-1}} = 58.4 \text{ ppm, } \delta_{\text{C-2}} = 34.9 \text{ ppm, } \delta_{\text{C-3}} = 14.1 \text{ ppm;}$

$\delta_{\text{C-4}} = 9.1 \text{ ppm (Zuordnung der Atome C-3 und C-4 ist nicht gesichert)}$

Phenylring: $\delta_{\text{C-1}} = 129.0 \text{ ppm, } \delta_{\text{C-2}} = 150.5 \text{ ppm, } \delta_{\text{C-3}} = 121.6 \text{ ppm}$

$\delta_{\text{C-4}} = 115.6 \text{ ppm, } \delta_{\text{C-5}} = 123.0 \text{ ppm, } \delta_{\text{C-6}} = 106.2 \text{ ppm}$

(Zuordnung der Atome C-3 und C-5 ist fraglich).

Massenspektrum (Direkteinlaß):

m/e	I (%B)	m/e	I (%B)	m/e	I (%B)
194	9.8	133	15.7	95	23.5
176	7.8	123	62.7	91	7.8
151	100.0	121	8.5	77	20.6
147	8.3	107	37.3	65	6.1

Ausbeute nach dem Destillieren: 1-(2-Ethoxyphenyl)-buten-1
20 g (0.11 Mol), entspr. 55 % d. Th. (K_{P14} : 121 - 122^o C).

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, 15.08 MHz):

Ethergruppe: δ_{C-1} = 61.5 ppm, δ_{C-2} = 12.5 ppm,

Alkengruppe: δ_{C-1} = 124.7 ppm, δ_{C-2} = 122.0 ppm, δ_{C-3} = 24.3 ppm,
 δ_{C-4} = 11.5 ppm;

Phenylring: δ_{C-1} = 125.0 ppm, δ_{C-2} = 154.0 ppm, δ_{C-3} = 130.7 ppm,
 δ_{C-4} = 118.6 ppm, δ_{C-5} = 125.7 ppm, δ_{C-6} = 112.0 ppm.

(Die Zuordnung der Atome C-1 der Alkengruppe und
C-3 des Phenylrings ist fraglich)

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	I (%B)	m/e	I (%B)	m/e	I (%B)
176	34.8	119	20.0	105	32.8
147	40.4	115	13.6	91	50.0
133	100.0	107	32.8	77	24.6

c) n-Butylphenetol

wurde durch Hydrieren von 1-(2-Ethoxyphenyl)-buten-1 mit Platin
und Wasserstoff nach einer allgemeinen Vorschrift¹²⁰⁾ hergestellt.

Ansatz: 20 g (0.11 Mol) 1-(2-Ethoxyphenyl)-buten-1

100 mg Platinoxid, ca. 2.5 l Wasserstoff

Ausbeute: roh: 19.5 g (0.109 Mol), entspr. 95 % d. Th.

Reinheit: 92 %, z. T. gaschromatographisch gereinigt.

farbloses, wohlriechendes Öl, das beim Destillieren sehr stark
schäumt.

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 80 MHz):

Ethergruppe: $\delta_{\text{CH}_3} = 1.21 \text{ ppm, t } (J = 6.7 \text{ Hz});$

$\delta_{\text{CH}_2} = 3.62 \text{ ppm, q } (J = 6.7 \text{ Hz});$

Alkylgruppe: $\delta = 0.77 - 1.74 \text{ ppm, m; } \delta = 2.53 \text{ ppm, m } (2 \text{ H});$

Phenylring: $\delta = 6.31 - 6.89 \text{ ppm, m.}$

^{13}C -NMR-Spektrum: vgl. Kap. 2.12.3.

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	I (%)	m/e	I (%)	m/e	I (%)
178	29.4	135	100.0	91	25.1
150	2.7	108	8.4	79	7.8
136	11.2	107	66.7	77	15.1

sec-Butylphenetol

a) 2-Ethoxybenzoesäure

wurde nach Methode 4.3.1.1. aus Salicylsäure hergestellt.

Ansatz: 69 g (0.5 Mol) Salicylsäure

85 g (0.55 Mol) Diethylsulfat

Ausbeute: 53 g (0.32 Mol), entspr. 64 % d. Th.

Physikalische Eigenschaften:

gelbes, hochviskoses Öl (Lit.¹²¹): Fp: 19.3 - 19.5° C)

(z. Teil mit Diazomethan verestert zu 2-Ethoxybenzoesäuremethylester)

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 60 MHz (WP 60)):

$\delta_{\text{CH}_3} = 1.48 \text{ ppm, t } (J = 7.0 \text{ Hz})$ $\delta_{\text{CH}_2} = 4.25 \text{ ppm, q } (J = 7.0 \text{ Hz});$

$\delta_{\text{C}_6\text{H}_4} = 6.80 - 8.23 \text{ ppm, m; } \delta_{\text{COOH}} = 11.42 \text{ ppm, s.}$

Ethoxybenzoesäure-methylester:

Kp₁₂: 128 - 134° C (Lit.¹²²): Kp.: 245° C).

Wasserhelle, angenehm fruchtig riechende Flüssigkeit.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 80 MHz):

Ethergruppe: $\delta_{\text{CH}_3} = 1.30 \text{ ppm, t (J = 6.7 Hz)}$

$\delta_{\text{CH}_2} = 3.82 \text{ ppm, q (J = 6.7 Hz)}$;

Phenylring: $\delta_{\text{C}_6\text{H}_4} = 6.48 - 7.52 \text{ ppm, m}$;

Ester: $\delta_{\text{CH}_3} = 3.67 \text{ ppm, s}$.

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	I (%B)	m/e	I (%B)	m/e	I (%B)
180	12.9	121	28.0	77	5.7
165	12.7	120	100.0	65	12.7
149	10.2	105	5.5	64	7.5
147	11.5	93	8.7	63	5.2
133	14.8	92	30.7		

b) Methyllithium¹²³⁾

In einem sorgfältig getrockneten und mit Argon gefüllten 500 ml-Drehalskolben mit Rückflußkühler (besaß einen Ansatz zum Einleiten von Argon und war mit einem Quecksilberventil verschlossen), Magnetrührer und Gaseinleitungsrohr legte man 4.4 g (0.625 g-Atom) Lithiumsand und 200 ml Diethylether vor. Methylbromid, das über Calciumchlorid und Molekularsieb (4 Å) getrocknet wurde, leitete man so rasch dicht über die Lösungsmitteloberfläche, daß der Ether mäßig siedete. Das Einleiten wurde unterbrochen als nur noch wenig Lithiummetall ungelöst war. Man erhitzte noch etwa eine Stunde zum Rückfluß des Diethylethers

und bestimmte dann durch Gilman'sche Doppeltitration⁹³⁾ die Ausbeute zu etwa 100 %.

c) 2-Ethoxyacetophenon¹²³⁾

In einem zweiten 500 ml Dreihalskolben wurden inzwischen 16.6 g (0.1 Mol) 2-Ethoxybenzoesäure in 200 ml Diethylether gelöst. Hierzu tropfte man etwa 0.25 Mol einer etherischen Methyllithiumlösung (s.o.) so rasch, daß der Ether heftig siedete. Man erhitzte nach dem Eintropfen noch 1 Stunde und versetzte nach dem Abkühlen vorsichtig mit Wasser. Die etherische Schicht wurde abgetrennt und so oft mit Wasser gewaschen, bis es neutral ablief. Dann wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und der Ether abgezogen.

Ausbeute: 11.6 g (71 mMol), entsprechend 71 % d. Th.

Reinheit: 88 %, enthielt ca. 12 % 2-Ethoxyphenyl-dimethylcarbinol.

Physikalische Eigenschaften:

K_{P12}: 140 - 152° C, (Lit.¹²⁴⁾: K_P: 243-244° C)

¹³C-NMR-Spektrum: (CDCl₃, 15.08 MHz):

Ethergruppe: δ_{C-1} = 62.9 ppm, δ_{C-2} = 13.8 ppm,

Acetylgruppe: δ_{C-1} = 197.9 ppm, δ_{C-2} = 30.6 ppm,

Phenylring: δ_{C-1} = 127.4 ppm, δ_{C-2} = 157.6 ppm,

δ_{C-3} = 128.7 ppm, δ_{C-4} = 119.7 ppm,

δ_{C-5} = 133.1 ppm, δ_{C-6} = 111.9 ppm.

d) 2-(2-Ethoxyphenyl)-butanol-2

wurde aus 2-Ethoxyacetophenon mit Ethylmagnesiumbromid nach einer allgemeinen Literaturvorschrift zur Umsetzung von Grignard-

Verbindungen mit Aldehyden und Ketonen¹¹⁹⁾ dargestellt.

Ansatz: 11.6 g (71 mMol) 2-Ethoxyacetophenon

11 g (0.1 Mol) Ethylbromid

2.5 g (0.1 g-Atom) Magnesium

Ausbeute: 7.5 g (39 mMol), entspr. 55 % d. Th.

Reinheit: 87 % enthielt ca. 12 % 2-Ethoxyphenyl-dimethyl-carbinol.

Physikalische Eigenschaften:

nicht destilliert, wegen der Gefahr der Wasserabspaltung.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 80 MHz):

Ethergruppe: $\delta_{\text{CH}_2} = 3.83 \text{ ppm, q (J = 6.7 Hz)}$;

$\delta_{\text{CH}_3} = 1.31 \text{ ppm, t (J = 6.7 Hz)}$;

Butanolgruppe: $\delta_{\text{CH}_2} = 1.88 \text{ ppm, q (J = 7.7 Hz)}$;

$\delta_{\text{CH}_3} = 0.76 \text{ ppm, t (J = 7.7 Hz)}$;

$\delta_{\text{CH}_3}' = 1.54 \text{ ppm, s}$;

Phenylring: $\delta = 6.48 - 7.08 \text{ ppm, m}$;

2-Ethoxyphenyl-dimethylpropanol: $\delta_{\text{CH}_3} = 1.50 \text{ ppm, s}$.

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, 15.08 MHz):

Ethergruppe: $\delta_{\text{C-1}} = 60.8 \text{ ppm, } \delta_{\text{C-2}} = 11.5 \text{ ppm}$;

Butanol: $\delta_{\text{C-1}} = 26.5 \text{ ppm, } \delta_{\text{C-2}} = 71.9 \text{ ppm, } \delta_{\text{C-3}} = 24.1 \text{ ppm}$,

$\delta_{\text{C-4}} = 5.5 \text{ ppm}$, (Zuordnung der Atome C-1 und C-3

fraglich).

Phenylring: $\delta_{\text{C-1}} = 132.9 \text{ ppm, } \delta_{\text{C-2}} = 154.0 \text{ ppm, } \delta_{\text{C-3}} = 124.5 \text{ ppm}$,

$\delta_{\text{C-4}} = 117.9 \text{ ppm, } \delta_{\text{C-5}} = 125.4 \text{ ppm, } \delta_{\text{C-6}} = 109.5 \text{ ppm}$,

(Zuordnung der Atome C-3 und C-5 fraglich).

Massenspektrum (Direkteinlaß):

m/e	I (%B)	m/e	I (%B)	m/e	I (%B)
194	0.2	137	58.1	91	71.9
176	11.9	121	43.1	77	29.4
165	100.0	119	66.9	65	22.4
147	76.9				

e) sec-Butylphenetol

wurde aus 2-(2-Ethoxyphenyl)-butanol-2 durch Reduktion mit Kalium in tert-Butanol hergestellt¹²⁵⁾.

In einem gut getrockneten und mit Argon gefüllten 500 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler (mit Anschluß zum Einleiten von Argon und durch ein Quecksilberventil verschlossen) und Magnet-rührer wurden 3 g (15.5 mMol) 2-(2-Ethoxyphenyl)-butanol-2 in 150 ml frisch von Natrium destilliertem tert-Butanol gelöst. Zu dieser Lösung wurden ca. 3.2 g (82 mg-Atom) Kalium in kleinen Stücken gegeben. Die Mischung wurde heftig gerührt, bis sich nach 30 Minuten alles Kalium aufgelöst hatte. Dann wurde vorsichtig iso-Propanol zugetropft, um nicht umgesetztes Kalium zu vernichten, und anschließend mit Wasser (350 ml) versetzt. Die Lösung wurde zweimal mit je 100 ml einer 1 : 1 Mischung von Pentan und Diethylether extrahiert und die organische Phase fünfmal mit je 50 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel über eine 20 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde fraktioniert.

Ausbeute: 0.57 g (3.2 mMol), entspr. 20 % d. Th.

Reinheit: 92 %

Physikalische Daten:

Kp₁₂: 123 - 128° C,

wasserhelles, viskoses, angenehm duftendes Öl, das beim Destillieren stark schäumt.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 80 MHz):

Triplett bei $\delta = 0.80$ ppm, 3 H ($J = 6.7$ Hz)

überlagerte Signalgruppe bei $\delta = 0.98 - 1.70$ ppm, 9 H; (davon eine H-Einheit Verunreinigung!);

Sextett bei $\delta = 3.01$ ppm, 1 H ($J = 6.7$ Hz)

Quartett bei $\delta = 3.82$ ppm, 2 H ($J = 6.7$ Hz)

Multiplett bei $\delta = 6.44 - 6.90$ ppm, 4 H.

¹³C-NMR-Spektrum: vgl. Kap. 2.12.3.

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	I (%)	m/e	I (%)	m/e	I (%)
178	26.2	107	23.5	91	22.2
163	3.2	105	17.4	77	23.8
149	100.0	103	15.5	65	6.8
121	77.3				

2-Ethoxybiphenyl

Die Herstellung wurde bereits in Kap. 4.3.2. beschrieben.

2,2'-Diethoxybiphenyl

wurde nach der Methode 4.3.1.1. aus 2,2'-Dihydroxybiphenyl (Merck) hergestellt.

Ansatz: 18.6 g (0.1 Mol) 2,2'-Dihydroxybiphenyl
34 g (0.22 Mol) Diethylsulfat

Ausbeute: roh: 15.0 g (62 mMol), entspr. 62 % d. Th.
rein: 13.6 g (56 mMol), entspr. 56 % d. Th.

zweimal aus Ethanol/Wasser umkristallisiert.

Physikalische Eigenschaften:

weiße Kristalle, die bei Raumtemperatur verbacken,

Fp: 35 - 36° C, (Lit.¹²⁵): Fp: 36-37° C).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 60 MHz (WP 60)):

$\delta_{\text{CH}_3} = 1.25 \text{ ppm, t (J = 7.0 Hz)}$; $\delta_{\text{CH}_2} = 4.05 \text{ ppm, q (J = 7.0 Hz)}$;

$\delta_{\text{arom.}} = 6.93 - 7.25 \text{ ppm, m.}$

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	I (%B)	m/e	I (%B)	m/e	I (%B)
242	100.0	169	16.6	139	15.0
214	28.5	168	14.0	131	12.4
186	80.8	167	10.4	128	13.3
185	38.3	158	22.3	115	11.4
149	16.6	157	20.7	77	5.0

2-n-Propoxy-biphenyl

wurde nach der Methode 4.3.1.3. aus 2-Hydroxybiphenyl (Merck) und n-Propylbromid hergestellt.

Ansatz: 17 g (0.1 Mol) 2-Hydroxybiphenyl

13 g (0.1 Mol) n-Propylbromid

Ausbeute: 17.8 g (90 mMol), entspr. 90 % d. Th.

Reinheit: 97 %, destilliert.

Physikalische Eigenschaften:

Kp₁₂: 148 - 154° C, (Lit.¹²⁷): Kp: 303° C)

eisartig erstarrendes, farbloses Öl.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 80 MHz):

Triplett, δ = 0.80 ppm (J = 6.7 Hz);
 Sextett δ = 1.37 ppm (J = 6.7 Hz);
 Triplett δ = 2.28 ppm (Verunreinigung) (J = 6.7 Hz);
 Triplett δ = 3.56 ppm (J = 5.7 Hz);
 Multiplett δ = 6.48 - 7.34 ppm.

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	I (%B)	m/e	I (%B)	m/e	I (%B)
212	29.9	153	9.6	140	13.9
171	100.0	143	15.3	116	36.1
170	69.4	142	33.3	75	20.8

2-iso-Butoxy-biphenyl

wurde nach Methode 4.3.1.3. aus 2-Hydroxybiphenyl (Merck) und iso-Butylbromid hergestellt.

Ansatz: 17 g (0.1 Mol) 2-Hydroxybiphenyl
 15 g (0.1 Mol) iso-Butylbromid

Ausbeute: 17 g (75 mMol), entspr. 75 % d. Th. aus Petrolether umkrist.

Physikalische Eigenschaften:

weiße Kristalle, Fp: 45 - 47° C.

¹H-NMR-Spektrum:

Duplett δ = 0.85 ppm (J = 5,8 Hz);
 Septett δ = 1.22 ppm (J = 5.8 Hz) (vermutlich wenig intensives Nonett);
 Duplett δ = 3.50 ppm (J = 5.8 Hz);
 Multiplett δ = 6.55 - 7.22 ppm.

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	I (%B)	m/e	I (%B)
226	10.0	152	6.0
171	13.1	142	11.1
170	100.0	141	13.5
169	42.3	115	10.2

2-Ethoxybenzoesäure-methylester

Die Darstellung und die Eigenschaften wurden bereits bei der Darstellung von sec-Butylphenetol beschrieben.

2-n-Propoxybenzoesäure-methylester

wurde durch Metallierung von n-Propyl-phenyl-ether mit Butyllithium in Diethylether, Carboxylieren des 2-n-Propoxy-phenyllithiums und Verestern der Carbonsäure mit Diazomethan hergestellt. Ausbeute: 17 %, Schmelzpunkt der Säure: 28 - 30° C (Lit.¹²⁸): Fp: 29 - 30° C).

Der Ester wurde nicht gereinigt.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 80 MHz):

Triplett	δ = 0.98 ppm (J = 7.1 Hz);
Sextett	δ = 1.71 ppm (J = 6.5 Hz);
Triplett	δ = 3.74 ppm (J = 6.0 Hz);
Singulett	δ = 3.67 ppm;
Multiplett	δ = 6.49 - 7.49 ppm.

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	I (%B)	m/e	I (%B)
194	11.1	120	17.3

Massenspektrum (Fortsetzung):

m/e	I (%B)	m/e	I (%B)
166	7.5	119	100.0
152	18.7	92	14.5
133	7.3		

2,2'-Diethoxy-benzophenon

a) 2,2'-Dihydroxy-benzophenon

wurde in Abwandlung einer Literaturvorschrift¹²⁹⁾ aus Xanthon (9-Xanthenon) (Merck) hergestellt.

In einem 1 l Rundkolben wurden 49 g (0.25 Mol) Xanthon mit 28 g (0.5 Mol) Kaliumhydroxid in 200 ml Diethylenglykol-dimethylether fünf Stunden lang im Ölbad auf 180° C erhitzt. Die ausgekühlte Lösung wurde in Wasser gegossen und die organische Schicht abgetrennt. Nach dem Ansäuern der wäßrigen Phase wurde das 2,2'-Dihydroxy-benzophenon mit Ether extrahiert. Nach dem Trocknen und Abziehen des Diethylethers erhielt man 41.7 g (0.19 Mol, 78 %) des gewünschten Produkts, das als Rohprodukt weiter verarbeitet wurde.

b) 2,2'-Diethoxybenzophenon

Das unter a) erhaltene 2,2'-Dihydroxy-benzophenon wurde nach Methode 4.3.1.1. verethert.

Ausbeute: 20.4 g (76 mmol), entspr. 40 % d. Th., zweimal aus Ethanol/Wasser umkrist.

Physikalische Eigenschaften:

farblose Kristalle, Fp: 104 - 108° C, (Lit.¹²⁹⁾: Fp: 109° C)

2-Ethoxybenzylalkohol

wurde nach Methode 4.3.1.1. aus 2-Hydroxybenzylalkohol (Merck) hergestellt.

Ansatz: 24.5 g (0.2 Mol) 2-Hydroxybenzylalkohol

34 g (0.22 Mol) Diethylsulfat

Ausbeute: roh: 26.8 g (0.18 Mol), entspr. 90 % d. Th.

rein: 24.2 g (0.16 Mol), entspr. 79 % d. Th.

Reinheit: 98 %, destilliert.

Physikalische Eigenschaften:

farbloses, viskoses Öl,

Kp₁₂: 125 - 127° C (Lit.¹³⁰): Kp₂₈: 149 - 150° C).

¹H-NMR-Spektrum (CCl₄; 60 MHz):

Ethergruppe: $\delta_{\text{CH}_3} = 1,20 \text{ ppm, t (J = 6.3 Hz)}$;

$\delta_{\text{CH}_2} = 3.70 \text{ ppm, q (J = 6.3 Hz)}$;

Alkoholgruppe: $\delta_{\text{CH}_2} = 4.39 \text{ ppm, s; } \delta_{\text{OH}} = 3.60 \text{ ppm, s;}$

Phenylring: $\delta = 6.34 - 7.08 \text{ ppm, m.}$

Massenspektrum: (GC-Einlaß):

m/e	I (%B)	m/e	I (%B)	m/e	I (%B)	m/e	I (%B)
152	78.2	119	14.8	96	14.9	77	47.7
134	11.1	107	24.8	91	19.5	65	16.8
123	33.6	106	94.6	79	14.1	51	20.1
121	19.5	105	19.8	78	100.0	39	20.8

3-Ethoxybenzylalkohol

wurde nach Methode 4.3.1.1. aus 3-Hydroxybenzylalkohol (Merck) hergestellt.

Ansatz: 5 g (40 mMol) 3-Hydroxybenzylalkohol

7 g (44 mMol) Diethylsulfat

Ausbeute: roh: 4.5 g (30 mMol), entspr. 75 % d. Th.

rein: 2.1 g (14 mMol), entspr. 34 % d. Th.

Reinheit: 97 %, destilliert

Physikalische Eigenschaften:

farbloses, viskoses Öl,

Kp₁₄: 141.5 - 146° C

¹H-NMR-Spektrum (CCl₄, 60 MHz):

Ethergruppe: $\delta_{\text{CH}_3} = 1.18 \text{ ppm, (J = 6.4 Hz)}$;

$\delta_{\text{CH}_2} = 3.65 \text{ ppm, q (J = 6.4 Hz)}$;

Alkoholgruppe: $\delta_{\text{CH}_2} = 4.33 \text{ ppm, s}$; $\delta_{\text{OH}} = 4.18 \text{ ppm, s}$;

$\delta_{\text{C}_6\text{H}_4} = 6.40 - 7.10 \text{ ppm, m}$.

4-Ethoxybenzylalkohol

wurde nach Methode 4.3.1.1. aus 4-Hydroxybenzylalkohol (Merck) hergestellt.

Ansatz: 5 g (40 mMol) 4-Hydroxybenzylalkohol

7 g (44 mMol) Diethylsulfat

Ausbeute: roh: 4.9 g (32 mMol), entspr. 80 % d. Th.

Reinheit: 85 %, nicht gereinigt.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 80 MHz):

Ethergruppe: $\delta_{\text{CH}_3} = 1.25 \text{ ppm, t (J = 6.7 Hz)}$;

$\delta_{\text{CH}_2} = 3.73 \text{ ppm, q (J = 6.7 Hz)}$;

Alkoholgruppe: $\delta_{\text{CH}_2} = 4.24 \text{ ppm, s}$; $\delta_{\text{OH}} = 3.37 \text{ ppm, s}$;

$\delta_{\text{C}_6\text{H}_4} = 6.69 \text{ ppm, AA'BB'-System}$.

2-n-Propoxy-benzylalkohol

wurde nach Methode 4.3.1.2. aus 2-Hydroxybenzylalkohol (Merck) hergestellt.

Ansatz: 10 g (80 mMol) 2-Hydroxybenzylalkohol

10.5 g (85 mMol) n-Propylbromid

Ausbeute: 9.7 g (57 mMol), entspr. 78 % d. Th.

Reinheit: 98 %, destilliert.

Physikalische Eigenschaften:

schwach gelbe, ölige Flüssigkeit,

Kp₁₂: 138 - 140° C (Lit.¹³⁰); Kp₂₄: 155-157° C)

¹H-NMR-Spektrum (CCl₄, 60 MHz):

Ethergruppe: δ_{CH_3} = 0.92 ppm, t (J = 7.1 Hz);

δ_{CH_2} = 1.64 ppm, sext (J = 6.5 Hz);

δ_{OCH_2} = 3.62 ppm, t (J = 6.4);

Alkoholgruppe: δ_{CH_2} = 4.39 ppm, s; δ_{OH} = 3.44 ppm, s;

$\delta_{\text{C}_6\text{H}_4}$ = 6.36 - 7.08 ppm, m.

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	I (%B)	m/e	I (%B)
194	0.7	106	100.0
166	18.3	95	4.8
148	2.4	91	7.8
133	2.0	77	43.3
121	13.3	76	18.9

2-iso-Butoxy-benzylalkohol

wurde nach Methode 4.3.1.2. aus 2-Hydroxybenzylalkohol (Merck) hergestellt.

Ansatz: 10 g (80 mMol) 2-Hydroxybenzylalkohol

12 g (85 mMol) iso-Butylbromid

Ausbeute: 10.1 g (56 mMol), entspr. 70 % d. Th.

Reinheit: 95 %, destilliert.

Physikalische Eigenschaften:

schwach gelbe, ölige Flüssigkeit,

Kp₁₂: 146 - 147° C, (Lit.¹³⁰): Kp₂₅: 160 - 162° C).

¹H-NMR-Spektrum: (CCl₄, 60 MHz):

Ethergruppe: δ_{CH_3} = 0.92 ppm, d (J = 6.0 Hz);

δ_{CH} = 1.91 ppm, sept (J = 6.0 Hz); vermutlich
wenig intensives Nonett);

δ_{CH_2} = 3.45 ppm; d (J = 6.0 Hz);

Alkoholgruppe: δ_{CH_2} = 4.40 ppm, s; δ_{OH} = 3.54 ppm, s;

$\delta_{\text{C}_6\text{H}_4}$ = 6.34 - 7.08 ppm, m.

2-Ethoxyphenol

wurde nach Methode 4.3.1.2. aus Brenzkatechin (Merck) mit 1 Mol
Ethylbromid (Merck) hergestellt¹³²).

Ansatz: 28 g (0.25 Mol) Brenzkatechin

27 g (0.25 Mol) Ethylbromid

Ausbeute: 29 g (0.12 Mol), entspr. 84 % d. Th.

Reinheit: 99 %, destilliert.

Physikalische Eigenschaften:

farbloses, phenolisch riechendes Öl,

Kp₁₄: 98 - 103° C, (Lit.¹³³): Kp₁₄: 97 - 103° C);

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 60 MHz):

Ethergruppe: δ_{CH_3} = 1.19 ppm, t (J = 6.8 Hz);

Ethergruppe: $\delta_{\text{CH}_2} = 3.78 \text{ ppm}$, q ($J = 6.8 \text{ Hz}$)

$\delta_{\text{OH}} = 6.53 \text{ ppm}$, s; $\delta_{\text{C}_6\text{H}_4} = 6.58 \text{ ppm}$, AA'BB'-System.

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	I (%B)	m/e	I (%B)	m/e	I (%B)
138	23.0	82	6.9	64	14.9
110	100.0	81	7.2	63	5.4
95	3.0	65	5.1	53	6.3
92	7.8				

1-(2-Ethoxyphenyl)-ethanol

wurde aus 2-Ethoxybenzaldehyd (vgl. Darstellung von n-Butylphenetol) mit Methylmagnesiumbromid nach einer allgemeinen Vorschrift¹¹⁹⁾ zur Umsetzung von Grignard-Verbindungen mit Aldehyden und Ketonen hergestellt.

Ansatz: 37.5 g (0.25 Mol) 2-Ethoxybenzaldehyd

Ausbeute: roh: 41.5 g (0.25 Mol), entspr. quantitativer Umsetzung. Nicht destilliert wegen der Gefahr der Wasserabspaltung; Reinheit: > 95 %.

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, 15.08 MHz):

Ethergruppe: $\delta_{\text{C-1}} = 63.5 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{C-2}} = 14.8 \text{ ppm}$;

Alkoholgruppe: $\delta_{\text{C-1}} = 65.4 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{C-2}} = 23.6 \text{ ppm}$;

Phenylgruppe: $\delta_{\text{C-1}} = 134.6 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{C-2}} = 155.6 \text{ ppm}$;

$\delta_{\text{C-3}} = 126.0 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{C-4}} = 120.7 \text{ ppm}$;

$\delta_{\text{C-5}} = 127.9 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{C-6}} = 111.3 \text{ ppm}$.

Massenspektrum (Direkteinlaß):

m/e	I (%B)	m/e	I (%B)	m/e	I (%B)
166	37.2	107	47.9	77	45.7
151	81.9	105	11.4	65	18.6
133	12.7	95	60.6	51	12.9
123	100.0	91	31.9	46	50.5

1-(2-Ethoxyphenyl)-diethylether

wurde aus 1-(2-Ethoxyphenyl)-ethanol durch Verethern nach einer Literaturvorschrift¹³⁴⁾ hergestellt.

In einem 1 l-Rundkolben mit Thiele-Pape-Aufsatz, dessen Hülse mit wasserfreiem Kaliumcarbonat gefüllt war, löste man 35 g (0.2 Mol) 1-(2-Ethoxyphenyl)-ethanol und 68.8 g (0.4 Mol) p-Toluolsulfonsäure in 500 ml absolutem Ethanol. Die Lösung wurde sechs Stunden lang zum Sieden erhitzt, wobei der destillierende Ethylalkohol durch das Kaliumcarbonat zurück in die Reaktionslösung tropfte. Dann wurde das Lösungsmittel weitgehend abdestilliert und der Rückstand in Wasser gegossen. Die organische Phase wurde in Diethylether aufgenommen und neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde der Diethylether abgezogen.

Der 1-(2-Ethoxyphenyl)-diethylether verharzte beim Destillieren und wurde daher nicht gereinigt. Er enthielt noch etwa 50 % Ausgangsmaterial.

¹³C-NMR-Spektrum: (CDCl₃, 15.08 MHz):

Phenylethergruppe: δ_{C-1} = 65.25 ppm, δ_{C-2} = 14.85 ppm;

Alkylethergruppe: δ_{C-1} = 65.79 ppm, δ_{C-2} = 23.74 ppm;

$\delta_{C-1'}$ = 63.54 ppm, $\delta_{C-2'}$ = 15.16 ppm;

Phenylgruppe: $\delta_{C-1} = 134.87$ ppm, $\delta_{C-2} = 155.69$ ppm,
 $\delta_{C-3} = 126.11$ ppm, $\delta_{C-4} = 120.75$ ppm,
 $\delta_{C-5} = 127.88$ ppm, $\delta_{C-6} = 111.38$ ppm.

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	I (%B)	m/e	I (%B)	m/e	I (%B)	m/e	I (%B)
194	18.4	133	32.9	107	74.2	77	45.2
179	88.7	123	56.4	95	34.9	73	100.0
149	23.2	121	42.0	91	27.8		

2-Ethoxy-2'-ethyl-biphenyl

a) 6H-Dibenzo [b,d]pyran-6-on (Benzo[c]chromen-6-on, 3,4-Benzocumarin) wurde durch Baeyer-Villiger-Oxidation aus Fluoren-9 (Merck) hergestellt¹³⁵⁾.

Ansatz: 180 g (1 Mol) Fluoren-9

Ausbeute: 83.6 g (0.43 Mol), entspr. 43 % d. Th.

Physikalische Eigenschaften:

Farblose Kristalle (aus Ethanol), Fp: 92 - 93° C (Lit.¹³⁵⁾:

Fp: 91.5 - 92.5° C).

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 80 MHz):

Multiplett bei $\delta = 6.78 - 8.00$ ppm.

¹³C-NMR-Spektrum: (CDCl₃, 15.08 MHz):

Signale bei δ (ppm) =

161.1	130.5	122.8	120.8
151.4	128.8	121.7	118.0
134.8	124.6	121.3	117.7

b) 2-Ethoxy-biphenyl-2'-carbonsäure

wurde analog einer Literaturvorschrift¹³⁶⁾ aus 6H-Dibenzo[b,d]pyran-6-on mit Diethylsulfat in konzentrierter Natronlauge hergestellt.

Ansatz: 73 g (0.37 Mol) 6H-Dibenzo[b,d]pyran-6-on

Ausbeute: 17.4 g (72 mMol), entspr. 19 % d. Th.,

zweimal aus Benzol/Ligroin umkristallisiert, Reinheit nicht bestimmt.

Physikalische Eigenschaften:

farblose Kristalle, Fp.: 80 - 80.5° C.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 80 MHz):

δ_{CH_3} = 1.09 ppm, t (J = 6.7 Hz); δ_{CH_2} = 3.67 ppm, q (J = 6.7 Hz);
 $\delta_{\text{arom.}}$ = 6.43 - 7.66 ppm, m; δ_{COOH} = 11.88 ppm, s.

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, 15.08 MHz):

Ethergruppe: $\delta_{\text{C-1}}$ = 63.8 ppm, $\delta_{\text{C-2}}$ = 14.5 ppm;

Carbonylgruppe: δ = 174.1 ppm;

Biphenyl-Signale: δ (ppm) =

155.7 139.7 132.3 131.7 130.7 130.0 129.0

128.4 127.1 120.8 111.7

c) 2-Ethoxy-2'-acetyl-biphenyl

wurde nach einer Literaturvorschrift¹²³⁾ zur Herstellung von Methylketonen aus Carbonsäuren mit Methylolithium erhalten.

Ansatz: 15 g (62 mMol) 2-Ethoxy-biphenyl-2'-carbonsäure

Ausbeute: 4.4 g (21 mMol), entspr. 34 % d. Th.

enthielt etwa 30 % 2-Ethoxy-2'-dimethylhydroxymethyl-biphenyl, das sich nicht abtrennen ließ.

¹H-NMR-Spektrum des Gemisches (CDCl₃, 80 MHz):

Acetylverbindung

Ethergruppe: $\delta_{\text{CH}_3} = 1.10 \text{ ppm, t (J = 6.7 Hz)}$;
 $\delta_{\text{CH}_2} = 3.70 \text{ ppm, q (J = 6.7 Hz)}$

Acetylgruppe: $\delta = 1.99 \text{ ppm, s}$;

Carbinolverbindung

Ethergruppe: $\delta_{\text{CH}_3} = 1.06 \text{ ppm, t (J = 6.7 Hz)}$;
 $\delta_{\text{CH}_2} = 3.73 \text{ ppm, q (J = 6.7 Hz)}$;

Carbinolgruppe: $\delta_{\text{CH}_3} = 1.30 \text{ ppm, s}$ und 1.42 ppm, s ;
 $\delta_{\text{OH}} = 2.71 \text{ ppm, s}$;

Phenylsignale: $\delta = 6.48 - 7.39 \text{ ppm, m.}$

¹³C-NMR-Spektrum des Gemisches (CDCl₃, 15.08 MHz):

Ethergruppen: $\delta_{\text{C-1}} = 63.7 \text{ ppm,}$ $\delta_{\text{C-2}} = 14.5 \text{ ppm}$;

Carbinolgruppe: $\delta_{\text{C-1}} = 73.3 \text{ ppm,}$ $\delta_{\text{C-2}} = 31.2 \text{ ppm}$;

Acetylgruppe: $\delta_{\text{C-1}} = 202.1 \text{ ppm,}$ $\delta_{\text{C-2}} = 28.8 \text{ ppm}$;

Phenylsignale: 22 Signale zwischen $\delta = 155.6 \text{ ppm}$ und
 111.9 ppm.

d) 2-Ethoxy-2'-ethyl-biphenyl

wurde aus 2-Ethoxy-2'-acetyl-biphenyl durch Clemmensen-Reduktion
nach einer allgemeinen Literaturvorschrift¹³⁷⁾ hergestellt.

Ansatz: 4.4 g des Gemisches aus c)

Ausbeute: roh: 2.1 g

destilliert: 1.5 g (enthält 30 % anderer Substanzen,
vermutlich Carbinol und 2-Ethoxy-2'-
(isopropenyl)-biphenyl)

Physikalische Eigenschaften:

Kp₁₅: 180.5 - 188° C.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 80 MHz):

Ethergruppe: $\delta_{\text{CH}_3} = 1.40 \text{ ppm, t (J = 6.7 Hz)}$;
 $\delta_{\text{CH}_2} = 3.74 \text{ ppm, q (J = 6.7 Hz)}$;
 Ethylgruppe: $\delta_{\text{CH}_3} = 1.00 \text{ ppm, t (J = 7.4 Hz)}$;
 $\delta_{\text{CH}_2} = 2.38 \text{ ppm, q (J = 7.4 Hz)}$;
 Phenylbereich: $\delta = 6.51 - 7.06 \text{ ppm, m}$;
 (Verunreinigung: $\delta = 1.38 \text{ ppm, s}$; $\delta = 1.52 \text{ ppm, s}$;
 $\delta = 1.69 \text{ ppm, s}$; $\delta = 4.66 \text{ ppm, Duplett von Tripletts}$)

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	I (%B)	m/e	I (%B)	m/e	I (%B)
226	100.0	179	39.5	153	24.3
198	53.2	178	30.6	152	38.7
197	76.6	169	98.4	141	24.2
183	85.5	165	83.9	115	26.6
181	54.0				

2-Ethoxy-3-ethyl-biphenyl

a) 2-Acetoxybiphenyl

wurde nach einer Literaturvorschrift¹³⁸⁾ aus 2-Hydroxybiphenyl (Merck) und Acetylchlorid hergestellt.

Ansatz: 17.0 g (0.1 Mol) 2-Hydroxybiphenyl

8.0 g (0.1 Mol) Acetylchlorid

Ausbeute: 20.1 g (0.095 Mol), entspr. 95 % d. Th.

Physikalische Eigenschaften:

farblose Kristalle, Fp: 61 - 63° C, (Lit.¹³⁸⁾: Fp: 63 - 63.5° C).

b) 2-Hydroxy-3-acetyl-biphenyl

wurde aus 2-Acetoxybiphenyl durch Fries-Verschiebung nach einer allgemeinen Literaturvorschrift¹³⁹⁾ hergestellt.

Ansatz: 20.1 g (95 mMol) 2-Acetoxybiphenyl

Ausbeute: 5.7 g (26 mMol), entspr. 28 % d. Th.,
zweimal aus Petrolether umkristallisiert.

Physikalische Eigenschaften:

farblose Kristalle, Fp: 58 - 60° C, (Lit.¹³⁹⁾: 60 - 61° C)

c) 2-Hydroxy-3-ethyl-biphenyl

wurde aus 2-Hydroxy-3-acetyl-biphenyl nach einer allgemeinen Literaturvorschrift¹³⁷⁾ durch Reduktion nach Clemmensen hergestellt.

Ansatz: 5.7 g (26 mMol) 2-Hydroxy-3-acetyl-biphenyl

Ausbeute: 1.5 g (7.8 mMol), entspr. 30 % d. Th.,
nicht gereinigt, enthielt 2-Hydroxy-5-ethyl-biphenyl.

d) 2-Ethoxy-3-ethyl-biphenyl

wurde nach Methode 4.3.1.1. aus 2-Hydroxy-3-ethyl-biphenyl hergestellt.

Ansatz: 1.5 g (7.8 mMol) 2-Hydroxy-3-ethyl-biphenyl

1.5 g (10 mMol) Diethylsulfat

Ausbeute: 1.0 g (4.7 mMol), entspr. 60 % d. Th.,
gaschromatographische Reinheit: 70 % (enthielt 2-Ethoxy-5-ethyl-biphenyl)

Physikalische Eigenschaften:

gelbliches Öl, nicht gereinigt.

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃, 15.08 MHz):

Ethergruppe: δ_{C-1} = 65.6 ppm, δ_{C-2} = 15.2 ppm;

Ethylgruppe: $\delta_{C-1} = 23.3$ ppm, $\delta_{C-2} = 14.6$ ppm;
im Phenylbereich 18 Signale zwischen $\delta = 158.5$ und 110.0 ppm.

(2-Ethoxyphenyl)-dimethyl-silanol

a) (2-Ethoxyphenyl)-dimethyl-chlorsilan

Es wurde analog der Vorschrift zur Herstellung von Phenyl-dimethyl-chlorsilan¹⁴⁰⁾ verfahren.

In einem sorgfältig getrockneten und mit Argon gespülten 250 ml Dreihalskolben mit Rückflußkühler (trug einen Ansatz zum Einleiten von Argon und war mit einem Quecksilberventil verschlossen) und Magnetrührer wurden 12.7 g (100 mMol) 2-Ethoxyphenyllithium in 100 ml THF gelöst. Hierzu tropfte man aus einer Injektions-spritze, deren Nadel durch eine Gummikappe gestochen wurde, die einen der Hälse des Reaktionsgefäßes verschloß, 12.9 g (100 mMol) frisch destilliertes Dimethyldichlorsilan unter Rühren sehr langsam zu. Man rührte anschließend noch etwa eine Stunde bei Raumtemperatur und destillierte dann das THF ab. Der ölige Rückstand wurde im Wasserstrahlvakuum fraktioniert.

Ausbeute: 15.0 g (70 mMol), entspr. 70 % d. Th.

Reinheit nicht bestimmt.

Physikalische Eigenschaften:

farblose, viskose Flüssigkeit, die an der Luft nebelt.

Kp₁₀: 98 - 114° C,

b) 1,3-Bis-(2-ethoxyphenyl)-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxan

Die Herstellung erfolgte analog einer Literaturvorschrift zur Herstellung der phenylsubstituierten Verbindung¹⁴¹⁾.

Das unter a) erhaltene Chlorsilan wurde unter Rühren rasch in 500 ml Eiswasser gegossen und mit Ether überschichtet. Die wäßrige Phase wurde schnell abgetrennt und die etherische neutral gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde der Ether abgezogen und der ölige Rückstand fraktioniert.

Ausbeute: 25.0 g (67 mMol), entspr. 96 % d. Th.; Reinheit nicht bestimmt.

Kp_{0.01}: 98 - 148° C.

c) (2-Ethoxyphenyl)-dimethyl-silanol

Die Spaltung des Produkts von b) wurde analog der Spaltung des phenylsubstituierten Siloxans durchgeführt¹⁴²⁾.

5.6 g (140 mMol) Natriumhydroxid wurden in 50 ml Isopropanol und 25 ml Methanol unter Erhitzen gelöst. Bei 40 - 50° C gab man zu dieser Lösung das unter b) erhaltene Siloxan langsam zu, filtrierte die Lösung heiß und destillierte bei einer Ölbadtemperatur von 115° C die Alkohole ab. Es verblieb das trockene Natriumsalz des Silanols. Dieses wurde in eine eisgekühlte Mischung aus 12 ml Eisessig, 150 ml Diethylether und 300 ml Wasser gegossen. Die etherische Phase wurde sehr rasch abgetrennt und neutral gewaschen (Spuren von zurückbleibender Säure lassen das Silanol innerhalb weniger Stunden quantitativ in das Siloxan zurückkondensieren). Sie wurde zum Trocknen durch Magnesiumsulfat filtriert und sofort eingeeengt und fraktioniert.

Ausbeute: 2.32 g (11.8 mMol), entspr. 18 % d. Th.

Reinheit: 97 %, destilliert.

Physikalische Eigenschaften:

farblose, hochviskose Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

Kp₁₄: 114 - 118° C.

¹H-NMR-Spektrum: (CDCl₃, 80 MHz):

$\delta = 0.13 \text{ ppm, s}$ } 6 H, $\delta = 1.30 \text{ ppm, t (J = 6.7 Hz), 3 H;}$
 $\delta = 0.37 \text{ ppm, s}$ } $\delta = 3.79 \text{ ppm, q (J = 6.7 Hz), 2 H;}$

$\delta = 3.46 \text{ ppm, s, 1 H;}$ $\delta = 6.41 \text{ ppm} - 7.20 \text{ ppm, m, 4 H.}$

¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃), 15.08 MHz):

$\delta = 0.55 \text{ ppm,}$ $\delta = 14.85 \text{ ppm,}$ $\delta = 63.63 \text{ ppm,}$
 $\delta = 110.47 \text{ ppm,}$ $\delta = 120.81 \text{ ppm,}$ $\delta = 127.27 \text{ ppm,}$
 $\delta = 131.28 \text{ ppm,}$ $\delta = 134.81 \text{ ppm,}$ $\delta = 163.30 \text{ ppm;}$

Massenspektrum (GC-Einlaß):

m/e	I (%B)	m/e	I (%B)	m/e	I (%B)	m/e	I (%B)
196	20.2	153	15.2	121	6.1	91	78.8
181	38.6	137	100.0	107	3.1	77	38.9
163	6.8	135	15.0	105	10.9	65	11.8
161	2.9	122	6.2	94	17.1	45	24.2

Aus dem Reaktionsansatz von 2-Ethoxyphenyllithium in Diethylether (Kap. 2.7.) wurde durch Chromatographieren an Silikagel (Woelm) mit Chloroform eine Substanz isoliert, die das gleiche Massenspektrum zeigte. Sie war durch 1-(2-Ethoxyphenyl)-ethanol verunreinigt. Von dieser Mischung wurde ein hochaufgelöstes Massenspektrum aufgenommen. Die gemessenen Massenzahlen, die elementare Zusammensetzung, die daraus berechneten Massenzahlen und die Intensitäten der Signale sind in Tabelle 58 zusammengestellt.

Tabelle 58: Analyse des hochaufgelösten Massenspektrums von
Silanol-196

m/e	Zusammensetzung				m/e	Fehler	Intensität
gemessen	C	H	O	Si	berechnet	(ppm)	(%B)
196.0942	10	16	2	1	196.0920	10.2	39.5
181.0701	9	13	2	1	181.0685	5.0	40.9
166.1004	10	14	2	-	166.0994	6.1	21.7 ^{a)}
163							7.2
161							2.5
153.0384	7	9	2	1	153.0372	8.0	25.2
151.0769	9	11	2	-	151.0759	6.6	40.9 ^{a)}
137.0433	7	9	1	1	137.0423	5.8	100.0 a)
137.0610	8	9	2	-	137.0603	5.4	
135							12.3
123.0451	7	7	2	-	123.446	3.3	42.8
123.0820	8	11	1	-	123.0810	8.0	
122.0351	7	6	2	-	122.0368	13.8	5.1
122.0737	8	10	1	-	122.0732	4.4	
121							19.2
107.0499	7	7	1	-	107.0497	1.9	17.0
105.0702	8	9	-	-	105.0704	0.7	17.0
105.0352	7	5	1	-	105.0340	11.0	
95.0503	6	7	1	-	95.0497	6.4	21.7
94							6.5
91							69.2
77							49.6
65							14.1
45							18.1

a) stammt von 1(2-Ethoxyphenyl)-ethanol ($M^+ = 166$).

N-Phenyl-N,N',N'-trimethyl-ethylendiamin

wurde nach einer Literaturvorschrift¹⁴³⁾ aus N-Methylanilin, Dimethylamin und Ethylenbromid hergestellt.

a) N-(2-Bromomethyl)-N-methylanilin

Ansatz: 177.7 g (1.66 Mol) N-Methylanilin

* 451.3 g (2.40 Mol) Ethylenbromid

Ausbeute: 6.7 g (31 mMol), entspr. 1.9 % d. Th.

destilliert, Reinheit nicht bestimmt.

Physikalische Eigenschaften:

farbloses Öl, färbt sich an der Luft rasch tiefviolett (unter Verharzen)

Kp₁: 101 - 124° C, (Lit.¹⁴³): Kp₂: 117 - 123° C)

Massenspektrum (Direkteinlaß):

m/e	I (%B)	m/e	I (%B)	m/e	I (%B)
215	1.5	121	89.4	104	29.1
213	1.6	120	100.0	103	11.6
135	1.4	119	6.4	91	14.0
134	1.1	118	13.1	78	14.5
132	1.3	105	30.0	77	67.0

b) N-Phenyl-N,N',N'-trimethylethylendiamin

Ansatz: 6.7 g (31 mMol) N-(2-Bromomethyl)-N-methylanilin

2.8 g (35 mMol) Dimethylamin-hydrochlorid

Ausbeute: 4.9 g (27.5 mMol), entspr. 89 % d. Th.

Reinheit: 93 %, destilliert.

Physikalische Eigenschaften:

Kp₁₂: 107 - 137° C (Lit.¹⁴³): Kp₂₃: 144 - 146° C)

leicht gelb gefärbtes Öl, verändert sich nicht beim Stehen an der Luft.

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 80 MHz):

Methylgruppen: δ = 2.15 ppm, s, 6 H; δ = 2.77 ppm, s, 3 H;

Methylengruppen: AA'BB'-System

AA'-Teil: $\delta = 3.27$ ppm;

BB'-Teil: $\delta = 2.38$ ppm;

Phenylgruppe: $\delta = 6.30$ ppm - 7.00 ppm, m.

Massenspektrum: (Direkteinlaß):

m/e	I (%B)	m/e	I (%B)	m/e	I (%B)
178	6.9	106	9.3	77	12.6
120	56.9	105	4.8	58	98.3
107	6.6	104	5.5	43	100.0

4-(2-Ethoxyphenyl)-butanol-1

a) 4-(2-Hydroxyphenyl)-4-keto-buttersäure wurde nach einer Literaturvorschrift¹⁴⁴⁾ aus Phenol und Bernsteinsäureanhydrid hergestellt.

Ansatz: 210 g (2.2 Mol) Phenol

200 g (2 Mol) Bernsteinsäureanhydrid

Ausbeute: 67.5 g (0.35 Mol), entspr. 17.5 % d. Th.

Physikalische Eigenschaften:

farblose Nadeln aus Wasser,

Fp: $138 - 139^{\circ} \text{C}$ (Lit.¹⁴⁴⁾: Fp: $139 - 140^{\circ} \text{C}$).

b) 4-(2-Hydroxyphenyl)-buttersäure

wurde aus der unter a) erhaltenen Ketoverbindung nach einer Literaturvorschrift¹⁴⁵⁾ durch Clemmensenreduktion erhalten.

Ansatz: 60 g (0.31 Mol) 4-(2-Hydroxyphenyl)-4-keto-buttersäure

Ausbeute: 3.4 g (19 mMol), entspr. 6 % d. Th.

Physikalische Eigenschaften:

farblose Kristalle aus Petrolether,

Fp: 65 - 66.5° C (Lit.¹⁴⁵): Fp 64-67.5° C)

c) 4-(2-Ethoxyphenyl)-buttersäure

wurde nach Methode 4.3.1.1. aus der unter b) erhaltenen Verbindung hergestellt.

Ansatz: 3.4 g (19 mMol) 4-(2-Hydroxyphenyl)-buttersäure
3.2 g (20 mMol) Diethylsulfat

Ausbeute: 65 % d. Th.

1.47 g (7.1 mMol) Carbonsäure, Kristalle, nicht gereinigt

1.17 g (4.9 mMol) Carbonsäureethylester, Öl, nicht gereinigt

¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 80 MHz):

Carbonsäure:

δ = 1.34 ppm, t (J = 6.4) 3 H

δ = 1.89 ppm, (J = 6.4) 2 H; Quintett

δ = 2.22 ppm, m, 2 H

δ = 2.56 ppm, t (J = 7.0) 2 H

δ = 3.83 ppm, q (J = 6.4) 2 H

δ = 6.43 - 6.94 ppm, m, 4 H

δ = 9.02 ppm, s (breit), 1 H.

Carbonsäureester:

δ = 0.99 ppm, t (J = 6.4) }
δ = 1.31 ppm, t (J = 6.4) } 6 H;

δ = 1.87 ppm, (J = 6.8) 2 H; Quintett

δ = 2.19 ppm, m, 2 H,

δ = 2.56 ppm, t (J = 7.0) 2 H

δ = 3.80 ppm, q (J = 6.4) }
δ = 3.92 ppm, q (J = 6.4) } 4 H

¹H-NMR-Spektrum (Fortsetzung):

δ = 6.56 - 6.93 ppm, m, 4 H.

d) 4-(2-Ethoxyphenyl)-butanol-1

wurde durch Reduktion der unter c) erhaltenen Verbindungen mit Lithiumalanat nach einer allgemeinen Literaturvorschrift¹⁴⁶⁾ hergestellt.

Ansatz: 2.64 g (12 mMol) des Gemisches aus c)

1 g (26 mMol) Lithiumalanat

Ausbeute: 0.84 g (4.3mMol), entspr. 36 % d. Th.

Reinheit: 93 %

Physikalische Eigenschaften:

farbloses Öl mit angenehmem Geruch.

¹H-NMR-Spektrum: (CDCl₃, 80 MHz):

δ = 1.30 ppm, t (J = 6.7 Hz) } 6 H;
 δ = 1.52 ppm, m

δ = 2.51 ppm, t (J = 6.7 Hz), 2 H;

δ = 3.06 ppm, s, 1 H,

δ = 3.40 ppm, t (J = 5,7 Hz), 2 H;

δ = 3.76 ppm, q (J = 6.7 Hz), 2 H;

δ = 6.38 - 6.89 ppm, m, 4 H.

Massenspektrum (Direkteinlaß):

m/e	I (%B)	m/e	I (%B)
194	32.9	120	11.7
148	16.7	107	60.0
147	15.0	91	38.9
135	100.0	79	11.7
133	22.8	77	21.1

Es wurden in keiner Reaktionslösung Anzeichen für diese Verbindung oder ein deuteriertes Analogon gefunden.

Triptycen

wurde nach einer Literaturvorschrift¹⁴⁷⁾ aus Anthranilsäure und Anthracen hergestellt.

Ansatz: 75 g (0.42 Mol) Anthracen
60 g (0.44 Mol) Anthranilsäure

Ausbeute: roh: 31 g (0.12 Mol), entspr. 29 % d. Th.,

Fp: 230 - 245° C.

Ein Teil (2 g) wurde durch Chromatographieren an Aluminiumoxid (Merck) mit Tetrachlorkohlenstoff als Elutionsmittel gereinigt und anschließend aus Cyclohexan umkristallisiert.

Physikalische Eigenschaften:

farblose Nadeln (aus Cyclohexan), Fp: 254-255° C, (Lit.¹⁴⁷⁾: Fp: 254 - 255.5° C).

¹H-NMR-Spektrum:

δ = 5.20 ppm, s,

δ = 6.85 ppm, AA'BB'-System, Intensitätsverhältnis = 1 : 6
(2 : 12).

Massenspektrum (Direkteinlaß):

m/e	I (%B)	m/e	I (%B)	m/e	I (%B)
255	13.8	251	12.7	125	18.9
254	70.9	250	30.5	124	12.7
253	100.0	126.5	15.6	113	31.6
252	61.8	126	47.3	112	14.5

Phenetol-2-d

wurde durch Deuterolyse von 2-Ethoxyphenyllithium (aus 2-Bromphenetol und tert-Butyllithium, vgl. Kap. 4.3.3.) hergestellt.

Deuterierungsgrad: 99.8 % (massenspektrometrisch)

^{13}C -NMR-Spektrum vgl. Kap. 2.12.1.

Phenetol-4-d

wurde durch Deuterolyse von 4-Ethoxyphenyllithium hergestellt.

a) 4-Bromphenetol

wurde nach Methode 4.3.1.1. aus 4-Bromphenol (Merck) hergestellt.

Ansatz: 100 g (0.58 Mol) 4-Bromphenol

100 g (0.65 Mol) Diethylsulfat

Ausbeute: 80 g (0.4 Mol), entspr. 68 % d. Th.

Reinheit: 99.9 %, destilliert über eine 1 m Drehbandkolonne.

Physikalische Eigenschaften:

wasserhelles, schwerbewegliches Öl,

Kp₁₅: 82.5 - 85° C (Lit.¹⁴⁸): Kp: 227 - 233° C)

b) Phenetol-4-d

Aus 4-Bromphenetol wurde nach der abgewandelten Methode von Seebach und Neumann⁴³⁾ (vgl. Kap. 4.3.3.) 4-Ethoxyphenyllithium hergestellt. Die Deuterolyse lieferte Phenetol-4-d.

Ansatz: 20.2 g (0.1 Mol) 4-Bromphenetol

Ausbeute: 9.31 g (76 mMol), entspr. 76 % d. Th., destilliert,

Deuterierungsgrad: 95 % (massenspektrometrisch).

Physikalische Eigenschaften:

farblose Flüssigkeit mit angenehmem Geruch.

Kp₄₅: 85 - 86.5° C.

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 80 MHz):

Ethergruppe: $\delta_{\text{CH}_3} = 1.22$ ppm, t ($J = 6.7$ Hz);

$\delta_{\text{CH}_2} = 3.68$ ppm, q ($J = 6.7$ Hz).

Phenylgruppe: $\delta = 6.71$ ppm, AA'BB'-System, 4 H.

^{13}C -NMR-Spektrum vgl. Kap. 2.12.1.

Phenetol-2,4- d_2

wurde durch Metallierung von Phenetol-4-d mit Butyllithium in Diethylether und Deuterolyse der Lithiumverbindung hergestellt.

Ansatz: 25 g (20 mMol) Phenetol-4-d

Ausbeute: 2.2 g (18 mMol), entspr. 90 % d. Th.

Reinheit: >99 %, Deuterierungsgrad: >95 % d_2 , ca. 4 % d_1
(massenspektrometrisch).

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 80 MHz):

Ethergruppe: $\delta_{\text{CH}_3} = 1.15$ ppm, t ($J = 6.7$ Hz);

$\delta_{\text{CH}_2} = 3.63$ ppm, q ($J = 6.7$ Hz);

Phenylring: $\delta = 6.44 - 6.91$ ppm, ABC-System, 3 H.

^{13}C -NMR-Spektrum vgl. 2.12.1.

2-Ethoxybiphenyl-3-d

wurde durch Metallierung von 2-Ethoxybiphenyl und Deuterolyse der Lithiumverbindung erhalten (vgl. Kap. 2.5.1.)

Ansatz: 1 g (5 mMol) 2-Ethoxybiphenyl

Ausbeute: 0.9 g (4.5 mMol), entspr. 90 % d. Th.

Reinheit: 97 %, Deuterierungsgrad: > 93 % d_1 .

^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 80 MHz):

Ethergruppe: $\delta_{\text{CH}_3} = 1.19$ ppm, t ($J = 6.7$ Hz);

Ethergruppe: $\delta_{\text{CH}_2} = 3.76 \text{ ppm, q, (J = 6.7 Hz)}$;

Biphenylgruppe: $\delta = 6.55 - 7.28 \text{ ppm, m, 8 H.}$

^{13}C -NMR-Spektrum vgl. Kap. 2.12.4.

4.5. Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Reaktionsansätze mit kristallinen Lithiumverbindungen

Die kristallinen Lithiumverbindungen wurden aus dem Vorratsgefäß (Schlenkrohr) mit Hilfe eines gebogenen Übergangsstückes (mit Schliffverbindungen) in das sorgfältig getrocknete und mit Argon gespülte Reaktionsgefäß überführt. Durch Zurückwägen des Vorratsgefäßes wurde die eingesetzte Menge bestimmt. Als Reaktionsgefäße dienten Zweihalskolben mit Rückflußkühler (trug einen Ansatz zum Einleiten von Argon und war durch ein Quecksilberventil verschlossen) und Magnetrührer sowie verschmolzene Bombenrohre oder verschmolzene Kernresonanzröhrchen ($\varnothing$ 5 und 10 mm). Mit Hilfe eines Schliffansatzes und eines Übergangsstückes, das einen Ansatz zum Einleiten von Argon trug, konnten sowohl die Bombenrohre als auch die Kernresonanzröhrchen wie Schlenkrohre gehandhabt werden. Lösungsmittel wurden direkt aus den Vorratsgefäßen in die Reaktionsgefäße destilliert. Flüssige Reaktionspartner (Phenetol) wurden mit graduierten Pipetten oder Injektionsspritzen abgemessen und in das Reaktionsgefäß überführt.

4.6. Allgemeine Vorschriften zum Aufarbeiten von Lösungen lithiumorganischer Verbindungen

In der vorliegenden Arbeit wurden drei verschiedene Aufarbeitungsmethoden von Lösungen lithiumorganischer Verbindungen angewandt,

die sich in ihren Vor- und Nachteilen ergänzten.

4.6.1. Die Carboxylierungsmethode

Die Umsetzung lithiumorganischer Verbindungen mit Kohlendioxid ist eine wertvolle Methode zur Herstellung von Carbonsäuren^{149, 150}). In der Analytik lithiumorganischer Verbindungen hat diese Methode den Vorteil, daß die Umsetzungsprodukte leicht von Neutralsubstanzen abgetrennt werden können. Ein weiterer Vorteil ist die leichte Unterscheidbarkeit isomerer Carbonsäuren. Der wesentliche Nachteil dieser Methode war, daß die lithiumorganischen Verbindungen der vorliegenden Arbeit nicht quantitativ mit Kohlendioxid reagierten. Auch war die quantitative Auswertung der Ansätze durch das Arbeiten in drei Phasen erschwert. Es hatte sich gezeigt, daß sowohl die Carbonsäuren als auch die Phenole sich in allen drei Fraktionen nachweisen ließen (Neutral-, Phenol- und Säurefraktion, vgl. unten.).

Variante a): Carboxylierung mit Trockeneis

In einem sorgfältig getrockneten Kolben mit Magnetrührer wurde - unter einer Argonatmosphäre - zerstoßenes Trockeneis dreimal mit kaltem, absolutem Diethylether geschwenkt und dekantiert. Man stellte eine Suspension von etwa dem 100-fachen molaren Überschuß an Kohlendioxid in ca. 100 - 250 ml Ether her. In diese Suspension tropfte man unter heftigem Rühren und Kühlen mit Aceton/Trockeneis die Reaktionslösung langsam aber zügig ein. Die Mischung wurde dann - unter Argon - bei Raumtemperatur weitergerührt, bis kein Kohlendioxid mehr entwich.

Variante b): Carboxylieren mit kondensiertem Kohlendioxid

In einem sorgfältig getrockneten und mit Argon gespülten Kolben mit Magnetrührer legte man ca. 250 ml Diethylether vor. Der Kolben wurde mit einer Kohlendioxidflasche verbunden und mit flüsigem Stickstoff abgekühlt. Das Kohlendioxid, das mit Calciumchlorid getrocknet wurde, kondensierte man rasch in den Ether. Es bildete sich eine gallertige Masse, die in Aceton/Trockeneis soweit aufgetaut wurde, daß sie gerührt werden konnte. Man tropfte wie unter a) beschrieben die Lösung lithiumorganischer Verbindungen zu.

Trennung der carboxylierten Reaktionsansätze

Die carboxylierten, etherischen Lösungen wurden mit etwa 1/4 ihres Volumens Wasser unterschichtet. Dann wurde mit 2n Schwefelsäure bis zu einem pH von etwa 1 - 2 angesäuert. Die etherische Schicht wurde abgetrennt, und die wäßrige Phase extrahierte man fünf- bis zehnmal mit 1/10 bis 1/5 ihres Volumens an Diethylether. Die vereinigten etherischen Phasen wurden über eine 20 cm Vigreux-Kolonne eingengt (auf ca. 1/4 ihres Volumens). Nun wurden die Carbonsäuren als Salze durch zehnmaliges Ausschütteln mit je ca. 20 ml gesättigter Natriumbicarbonatlösung extrahiert. Die Phenole wurden ebenso mit 2n Natronlauge entfernt. Die etherische Schicht wurde mit Wasser neutral gewaschen und das Waschwasser mit der Phenolfraktion vereinigt. Die wäßrigen Lösungen der Salze der Carbonsäuren und der Phenole wurden mit halbkonzentrierter Schwefelsäure angesäuert ($\text{pH} < 2$) und mit Diethylether sorgfältig extrahiert. Nach dem Trocknen der etherischen Lösungen von Neutral-, Phenol- und Säurefraktion wurde der Diethylether über eine 20 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert. Die eingengten Phenol- und Säurefraktionen wurden mit Diazomethan verestert. Dann wurden

die einzelnen Fraktionen gaschromatographisch untersucht.

4.6.2. Die Formaldehydmethode

Die Umsetzung von Lithiumverbindungen mit Benzophenon wurde bereits häufig als analytische Methode verwandt (vgl. z. B.⁸⁾). In der vorliegenden Arbeit wurde nach Derivaten der Lithiumverbindungen gesucht, die sich neben den anderen Reaktionsprodukten in homogener Phase gaschromatographisch nachweisen ließen. Substituierte Triphenylcarbinole waren jedoch auf den verwendeten Gaschromatographiesäulen nicht nachweisbar. Es wurde daher die Umsetzung der Lithiumverbindungen mit gasförmigem Formaldehyd zu primären Alkoholen¹⁵¹⁾ gewählt. Diese Methode hatte gegenüber der Carboxylierungsmethode den wesentlichen Vorteil, daß Feuchtigkeit sicher ausgeschlossen werden konnte und so keine Gefahr der Protonierung der Lithiumverbindungen bestand. Der Nachteil der Methode war die Möglichkeit der Nebenreaktionen und ein eventuell nicht vollständiger Umsatz.

Eine Retorte mit Argonanschluß wurde mit etwa dem 20-fachen molaren Überschuß an über Phosphorpentoxid getrocknetem Paraformaldehyd gefüllt und über eine Schliffverbindung mit dem Reaktionsgefäß derart verbunden, daß der Formaldehyd dicht über die Lösung der lithiumorganischen Verbindungen geleitet werden konnte. Die Retorte wurde in ein 180 - 200° C heißes Ölbad getaucht und der gasförmige Formaldehyd mit einem milden Argonstrom über die heftig gerührte Reaktionslösung geleitet. Nach etwa 2 1/2 bis 3 Stunden, wenn aller Paraformaldehyd depolymerisiert war, wurde die Reaktionsmischung in halbkonzentrierte Schwefelsäure gegossen und erwärmt, bis alle festen Bestandteile gelöst waren. Dann wurde abgekühlt, vom ausgefallenen Paraformaldehyd abfiltriert

und mit Diethylether die wäßrige Phase sorgfältig extrahiert. Nach dem Trocknen und Einengen konnten die Reaktionslösungen direkt gaschromatographisch analysiert werden.

4.6.3. Die Deuterolyse

Nachdem sicher nachgewiesen worden war, daß Alkyl-phenyl-ether nur in 2-Stellung metalliert werden, und da eine GC-MS-Kopplung zur Verfügung stand, ging man dazu über, die Lithiumverbindungen zu deuterolysieren. Die Protonierung von lithiumorganischen Verbindungen verläuft rasch und quantitativ und zeigt nur einen geringen Isotopeneffekt^{10f)}. Der gegenüber den anderen verwendeten Derivatisierungsmethoden wesentliche Vorteil dieser Aufarbeitungsmethode ist sein quantitativer Umsatz. Der Nachteil der Methode ist, daß i. a. der Ort der Deuteriumsubstitution nicht leicht zu bestimmen ist. Die Zuordnung gelingt aber mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektroskopie (vgl. Kap. 2.12.4.).

Zur Deuterolyse wurde eine Öffnung des Reaktionsgefäßes mit einer Gummikappe verschlossen. Aus einer Injektionsspritze, deren Nadel durch das Septum gestoßen wurde, tropfte man Deuteriumoxid (Sharp & Dohme, Deut.-Grad >99.5 %) so langsam in die gekühlte Lösung, daß das Schäumen unter Kontrolle gehalten werden konnte. Nach dem Abklingen der heftigen Reaktion gab man noch einen kleinen Überschuß zu und rührte dann noch 1/2 - 1 Stunde bei Raumtemperatur unter Argon. Dann wurde mit 2n Schwefelsäure bis zu einem pH von mindestens 2 angesäuert, die organische Schicht rasch abgetrennt und die wäßrige mit 1/10 bis 1/5 ihres Volumens an Diethylether zehnmal extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat über eine 20 cm

Vigreux-Kolonne eingeeengt. Der Rückstand wurde gaschromatographisch und gaschromatographisch-massenspektrometrisch analysiert. Bei den Umsetzungen mit TMEDA wurde die wäßrige Phase nach dem Extrahieren wieder stark alkalisch gemacht und erneut extrahiert, um die Amine zu erhalten. Alle etherischen Lösungen wurden vereinigt.

4.7. Beschreibung der Versuche

zu Kap. 2.1.:

Umsetzung von Phenetol- d_7 mit Ethyl- d_5 -lithium

Ansatz: 76.1 mg (1.86 mMol) Ethyl- d_5 -lithium und

329.4 mg (2.55 mMol) Phenetol- d_7

wurden ohne Lösungsmittel gemischt und im verschmolzenen 5 mm-NMR-Röhrchen 82 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Carboxylieren (Variante a)). Die Ergebnisse sind in Kap. 2.1.2. beschrieben.

Umsetzung von Phenetol- d_3 mit Ethyl- d_5 -lithium

Ansatz: 102.0 mg (2.49 mMol) Ethyl- d_5 -lithium und

295.2 mg (2.36 mMol) Phenetol- d_3

wurden ohne Lösungsmittel gemischt und im verschmolzenen 5 mm-NMR-Röhrchen 56 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Carboxylieren (Variante a)). Die Ergebnisse sind in Kap. 2.1.3. beschrieben.

zu Kap. 2.2.:

Die Ansätze sind in Tab. 7, die Ergebnisse in Tab. 8 beschrieben.

zu Kap. 2.3.:

Metallierung von Phenetol mit kristallinem Ethyllithium in

THF- d_8

Ansatz: 27.1 mg (0.75 mMol) Ethyllithium und
50.2 mg (0.41 mMol) Phenetol in
194.5 mg (0.07 ml) THF-d₈

wurden im abschmolzenen 5 mm-NMR-Röhrchen 931 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Hydrolyse. Ergebnisse sind in Tab. 9 beschrieben.

zu Kap. 2.4.:

Die Ansätze sind in Tab. 16, die Ergebnisse in Tab. 17, 18 und 19 beschrieben.

zu Kap. 2.5.:

Metallierung von 2-Ethoxybiphenyl mit Butyllithium in Diethylether

Ansatz: 1.771 g (8.94 mMol) 2-Ethoxybiphenyl und
80 ml einer etherischen Lösung von Butyllithium
(Titer: 0.64 mMol/ml; entsprechend 51.2 mMol
Butyllithium)

wurden 5 Stunden lang im 100 ml-Kolben zum Sieden erhitzt und dann deuterolysiert.

Die Ergebnisse sind in Kap. 2.5.1. beschrieben.

Metallierung von 2-Ethoxybiphenyl mit kristallinem Ethyllithium in THF

Ansatz: 0.880 g (24.4 mMol) Ethyllithium und
4.362 g (22.0 mMol) 2-Ethoxybiphenyl in
40 ml THF

wurden 68 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt und dann deuterolysiert. Die Ergebnisse sind in Kap. 2.5.2. beschrieben.

Reaktion von 2-Ethoxyphenyllithium mit 2-Ethoxybiphenyl in THF-d₈

Ansatz: 0.93 g (7.2 mMol) 2-Ethoxyphenyllithium und
1.44 g (7.2 mMol) 2-Ethoxybiphenyl in
2.11 g THF-d₈ (2.1 ml)

wurden im abgeschmolzenen 10 mm-NMR-Röhrchen 97 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt und dann deuterolysiert.

Die Ergebnisse sind in Kap. 2.5.3. beschrieben.

zu Kap. 2.6.:

Metallierung von Phenetol mit kristallinem Ethyllithium in Diethylether-d₁₀

Ansatz: 28 mg (0.78 mMol) Ethyllithium und
0.5 ml Phenetol (4.2 mMol) in
0.5 ml Diethylether-d₁₀

wurden im abgeschmolzenen 5 mm-NMR-Röhrchen 846 Tage bei Raumtemperatur aufbewahrt und dann deuterolysiert.

Die Ergebnisse sind in Tab. 21 beschrieben.

zu Kap. 2.7.:

Ansatz und Ergebnisse sind in Kap. 2.7 beschrieben.

zu Kap. 2.8.:

Die Ansätze sind in Tab. 24, die Ergebnisse in Tab. 25 beschrieben.

zu Kap. 2.9.:

Die Ansätze sind in Tab. 26, die Ergebnisse in Tab. 27 und 28 beschrieben.

zu Kap. 2.10.:

vgl.⁶¹⁾.

zu Kap. 2.11.:

Die Ansätze sind in Tab. 30, die Ergebnisse in Tab. 31 und 33 beschrieben.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- 1) W. Schlenk und J. Holtz, Ber. dtsch. chem. Ges., 50, 262 und 274 (1917).
- 2) W. Schlenk und E. Bergmann, Liebigs Ann. Chem., 463, 98 (1928).
- 3) K. Ziegler und H. Colonius, Liebigs Ann. Chem., 479, 135 (1930).
- 4) H. Gilman und A.L. Jacoby, J. Org. Chem., 3, 108 (1938).
- 5) H. Gilman, W. Langham and A.L. Jacoby, J. Amer. Chem. Soc., 61, 106 (1939).
- 6) G. Wittig, U. Pockels und H. Dröge, Ber. dtsch. chem. Ges., 71, 1903 (1938).
- 7) D.A. Shirley und C.F. Cheng, J. Organometal. Chem., 20, 251 (1969).
- 8) D.W. Slocum und C.A. Jennings, J. Org. Chem., 41, 3653 (1976).
- 9) W.H. Glaze und C.H. Freeman, J. Amer. Chem. Soc., 91, 7198 (1969).
- 10) B.J. Wakefield, "The Chemistry of Organolithium Compounds", Pergamon Press, Oxford, 1974. a) s. S. 4; b) s. S. 28; c) s. S. 38; d) s. S. 89; e) s. S. 198; f) s. S. 160.
- 11) J. Berkowitz, D.A. Bafus und T.L. Brown, J. Phys. Chem., 65, 1380 (1961).
- 12) M.Y. Darensbourg, B.Y. Kimura, G.E. Hartwell und T.L. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 92, 1236 (1970).
- 13) T.L. Brown, Adv. Organometallic Chem., 3, 365 (1965).
- 14) T.L. Brown, Accounts Chem. Res., 1, 23 (1968).

- 15) T.L. Brown, R.L. Gerteis, D.A. Bafus und J.A. Ladd,
J. Amer. Chem. Soc., 86, 2135 (1964).
- 16) D. Magerison und J. P. Newman, Trans. Faraday Soc., 59,
2058 (1963).
- 17) S. Bywater und D.J. Worsfold, J. Organometal. Chem., 10, 1
(1967).
- 18) M. Weiner, C. Vogel und R. West, Inorg. Chem., 2, 654 (1962).
- 19) J.C. Lockhardt, "Redistribution Reaktionen", Acad. Press,
New York, 1970, S. 32 ff.
- 20) T.L. Brown, D.W. Dickerhoof und D.A. Bafus, J. Amer. Chem.
Soc., 84, 1371 (1962).
- 21) L.D. McKeever und R. Waak, Chem. Comm., 1969, 750.
- 22) R. Waak, L.D. McKeever und M.A. Doran, Chem. Comm., 1969, 117.
- 23) E. Weiss, G. Hencken, J. Organometal. Chem., 21, 197 (1970).
- 24) P. West und R. Waak, J. Amer. Chem. Soc., 89, 4395 (1967).
- 25) L.M. Seitz und T.L. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 88, 2174
(1966).
- 26) Z.K. Cheema, G.W. Gibson und J.F. Eastham, J. Amer. Chem.
Soc., 85, 3517 (1963).
- 27) H.L. Lewis und T.L. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 92, 4664
(1970).
- 28) R. Waak und P. West, J. Organometal. Chem., 5, 188 (1966).
- 29) G. Wittig, F.J. Meyer und G. Lang, Liebigs Ann. Chem., 57,
1967 (1951).

- 30) A.N. Rodionov, D.N. Shigorin, T.L. Talalaeva, G.V. Tsareva und K.A. Kocheshkov, Zhur. fis. Khim., 40, 2265 (1966), [Chem. Abstr. 66, 28268e (1967)].
- 31) J.A. Ladd und J. Parker, J. Organometal. Chem., 28, 1 (1971).
- 32) R.P. Quirk und D.E. Kester, J. Organometal. Chem., 127, 111 (1977).
- 33) O.M. Nefedov, A.I. D'yachenko und A.Ya. Shteinshneider, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1975, 320. [Chem. Abstr. 82, 139081p (1975)].
- 34) R.P. Quirk, D.E. Kester und R.D. Delaney, J. Organometal. Chem. 59, 45 (1963).
- 35) G. Wittig, Naturwiss., 30, 697 (1942).
G. Wittig und R. Polster, Liebigs Ann. Chem., 599, 4 (1956).
- 36) A.W. Langer, in:
A.W. Langer (Herausg.), "Polyamin-Chelated Alkali Metal Compounds"
Amer. Chem. Soc., Washington, D.C., 1974, S. 2,3.
- 37) G.G. Eberhard und W.A. Butte, J. Org. Chem., 29, 2928 (1964).
- 38) D.W. Slocum und D.J. Sugarman, in: loc. cit. 36), S. 222 ff.
- 39) E.O. Forster und A.W. Langer, jr., in: loc. cit. 36), 131 ff.
- 40) W. Demuth, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1974.
- 41) A. Rembaum, S.-P. Siao und N. Indictor, J. Polymer Sci., 56, S 17 (1962).
- 42) M.T. Melchior, L.P. Klemann, T.A. Whitney und A.W. Langer, jr., Polymer Preprints, Amer. Chem. Soc., Div. Polymer Sci., 1972, 649.

- 43) D. Seebach und H. Neumann, Chem. Ber., 107, 847 (1974).
- 44) M. Schlosser, "Polare Organometalle", Springer Verlag, Berlin, 1973, S. 107-112 und dort zitierte Literatur.
- 45) H.J.S. Winkler und H. Winkler, J. Amer. Chem. Soc., 88, 964 (1966).
- 46) H. Gilman und F.W. Moore, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1843 (1940).
- 47) H.F. Ebel, "Die Acidität der CH-Säuren", G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1969, S. 45 ff.
und:
D.J. Cram, "Fundamentals of Carbanion Chemistry", Academic Press, New York, 1965.
- 48) T.V. Talalaeva und K.A. Kocheshkov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., 1953, 392. [Chem. Abstr. 48, 6390 b (1954)].
- 49) H.M. Cohen, J. Organometal. Chem., 9, 375 (1967).
- 50) D. Bryce-Smith, J. Chem. Soc., 1954, 1079.
- 51) R.A. Benkeser, A.E. Trevillyan und J. Hooz, J. Amer. Chem. Soc., 84, 4971 (1962).
- 52) E.B. Pedersen, J. Chem. Soc., Perkin II, 1977, 473.
- 53) H. Gilman und J.W. Morton in: Org. React., 8, 258 (1954).
- 54) D.A. Shirley, J.R. Johnson jr. und J.D. Hendrix, J. Organometal. Chem., 11, 209 (1968).
- 55) A.M. Roe, R.A. Burton und D.R. Reavill, Chem. Comm., 1965, 582.
- 56) A.J. Chalk und T.J. Hoogeboom, J. Organometal., Chem., 11, 615 (1968).

- 57) A.G. Guimanini und G. Lecker, J. Org. Chem., 35, 3756 (1970).
- 58) F.N. Jones, M.F. Zinn und G.R. Hauser, J. Org. Chem., 28, 663 (1963).
- 59) N.S. Narasimhan und A.C. Ranade, Tetrahedron Lett., 1966, 603.
- 60) G.E. Coates und M. Wade, "Organometallic Compounds", Vol. 1, "The Main Group Elements", Methuen, London, 1967.
- 61) R. Stumpe, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1973.
- 62) K. Ziegler und H.G. Gellert, Liebigs Ann. Chem., 567, 195 (1950).
- 63) P.D. Bartlett, S. Friedman und M. Stiles, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1771 (1953).
- 64) P.D. Bartlett, S.J. Tauber und W.P. Weber, J. Amer. Chem. Soc., 91, 6362 (1969).
- 65) A.W. Langer, jr., Trans. N.Y. Acad. Sci., 27, 741 (1965).
- 66) K. Ziegler, F. Crössman, H. Kleiner und D. Schäfer, Liebigs Ann. Chem., 473, 1 (1929).
- 67) H.L. Hsieh und A.V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 25, 245 (1957).
- 68) W.A. Butte und G.G. Eberhardt, loc. cit. 36), S. 186 ff.
- 69) P.D. Bartlett, C.V. Goebel und W.P. Weber, J. Amer. Chem. Soc., 91, 7425 (1969).
- 70) A. Maercker und J. Troesch, J. Organometal. Chem., 102, C1 (1975).
- 70a) J. Troesch, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1974.

- 71) A.A. Morton und A.E. Brachman, J. Amer. Chem. Soc., 76, 2973 (1954).
- 72) R.L. Letsinger und D.F. Pollart, J. Amer. Chem. Soc., 78, 6079 (1956).
- 73) H. Gilman und R.L. Bebb, J. Amer. Chem. Soc., 61, 103 (1939).
- 74) H. Gilman und F.J. Webb, J. Amer. Chem. Soc., 62, 987 (1940).
- 75) T.F. Fagley und E. Klein, J. Amer. Chem. Soc., 77, 786 (1955).
- 76) R.A. Finnegan und J.W. Altschuld, J. Organometal. Chem., 9, 193 (1967).
- 77) D.A. Shirley und J.P. Hendrix, J. Organometal. Chem., 11, 217 (1968).
- 77a) T.E. Harmon, Dissertation, University of Tennessee, 1972 (Diss. Abstr. Int. B 1973, 33 (11), 5206).
- 78) W.H. Glaze und A.C. Ranade, J. Org. Chem., 36, 3331 (1971).
- 79) G. Schaller, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1975.
- 80) T.V. Talalaeva und K.A. Kocheshkov, J. Gen. Chem. USSR (engl. Transl.), 23, 399 (1953), [Chem. Abstr. 49, 3001 b, (1955)].
- 81) A. Maercker, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 82) Organikum, 8. Auflage, S. 186, VeB Dt. Verl. d. Wiss., Berlin, 1968.
- 83) loc. cit. 82), S. 189.
- 84) B.M. Tolbert, F. Christenson, F. N.-H. Chang und P.P.T. Sah, J. Amer. Chem. Soc., 71, 525 (1949).

- 85) A. Hantzsch und E. Jochem, Ber. dtsch. chem. Ges., 34, 3337 (1901).
- 86) W. Benz, "Massenspektrometrie organischer Verbindungen", Akad. Verl. Ges., Leipzig, 1969. a) S. 277 ff; b) S. 282 ff; c) S. 290; d) S. 288 ff; e) S. 96.
- 87) A. Cornu und R. Massot, "Compilation of Mass Spectral Data", Heyden, London, 1975.
- 88) R. Kaiser, "Chromatographie in der Gasphase", Bd. IV, 2, "Quantitative Auswertung", Bibliographisches Institut, Mannheim, 1969. a) S. 208; b) S. 42; c) S. 48 ff.
- 89) G. Hesse, Einführung in die chromatogr. Trennverfahren, Universität-Erlangen-Nürnberg, GdCh-Kurs vom 13. - 23.10.69.
- 90) E. Buncl, "Carbanions: Mechanistic and Isotopic Aspects", Elsevier, Amsterdam, 1975, S. 23 ff.
- 91) J.K. MacLeod und C. Djerassi, J. Amer. Chem. Soc., 89, 5182 (1967).
- 92) M. Szwarc, Science, 170, 26 (1970).
- 93) H. Gilman und A.H. Haubein, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1515 (1944).
- 94) G. Wittig und E. Benz, Angew. Chem., 70, 166 (1958).
- 95) R.W. Hoffmann, "Dehydrobenzene and Cycloalkynes", Verl. Chemie, Acad. Press, New York, 1967, und dort zitierte Literatur. a) S. 9 ff; b) S. 61; c) S. 196; d) S. 115 ff, S. 17 ff; e) S. 106.
- 96) G. Lauer, Wiss. Hausarbeit zur Zulassung zur wiss. Prüfung Lehramt an Gymn., 1975.

- 97) V. Mark und H. Pines, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5946 (1956).
- 98) H.F. Ebel, in: Houben-Weyl, Methoden der org. Chem., 13/1, Thieme Verlag, 4. Auflage, Stuttgart 1970, S. 79.
- 99) H.F. Ebel und A. Lüttringhaus, in: Houben-Weyl, Methoden der organ. Chem., 13,1, Thieme Verlag, 4. Auflage, Stuttgart 1970, S. 576.
- 100) K.S. Dharni und J.B. Stothers, Can. J. Chem., 44, 2855 (1966).
- 101) Ch.-T. Chen, Bull. Inst. Chem. Acad. Sci., Sinia, 22, 79 (1973), [Chem. Abstr. 79, 91165 c (1973)].
- 102) G.W. Buchanan, G. Montando und P. Finocchiaro, Can. J. Chem., 52, 767 (1974).
- 103) T. Clerc, E. Pretsch und S. Sternhell, "¹³C-Kernresonanzspektroskopie", Akad. Verl. Ges., Frankfurt, 1973.
- 104) E. Breitmaier und W. Voelter, "¹³C-NMR Spectroscopy", Verl. Chemie, Weinheim, 1974, S. 99.
- 105) A.J. Jones, D.M. Grant, J.G. Russell und G. Fraenkel, J. Phys. Chem., 73, 1624 (1969).
- 106) J.B. Stothers, "Carbon-13 NMR Spectroscopy", Acad. Press, New York, 1972. a) S. 422, b) S. 210, c) S. 197.
- 107) G. Hesse, I. Daniel und G. Wohlleben, Angew. Chem. 64, 103 (1952).
- 108) J.H. Beynon, R.A. Saunders und A.E. Williams, "The Mass Spectra of Organic Molecules", Elsevier, Amsterdam, 1968; S. 420.
- 109) A. McKillop, J.-C. Fiaud und R.P. Hug, Tetrahedron 30, 1379 (1974).

- 110) E. Wasser, H. Sommer und C. Landweer, *Helv. Chim. Acta*, 12, 435 (1929).
- 111) J. Ries, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 3, 780 (1864).
- 112) D.M. Musser und H. Adkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 664 (1938).
- 113) J.D. Cox und H.S. Turner, *J. Chem. Soc.*, 1950, 3176.
- 114) C.W. Kamienski und D.L. Esmay, *J. Org. Chem.*, 25, 1807 (1960).
- 115) A. Michaelis und W. Geisler, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 27, 261 (1894).
- 116) P. Jannasch und W. Hinrichsen, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 31, 1824 (1898).
- 117) A. Noyes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 19, 777 (1897).
- 118) W.H. Perkin, *Liebigs Ann. Chem.*, 145, 306 (1867).
- 119) loc. cit. 82), S. 489.
- 120) loc. cit. 82), S. 273.
- 121) K. Kraut, *Liebigs Ann. Chem.*, 150, 2 (1868).
- 122) A. Fölsing und L. Meyer, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 17, 484 (1884).
- 123) C. Tegnér, *Acta Chem. Scand.*, 6, 782 (1952).
- 124) E. Besthorn, E. Banzhaf und G. Jaegle, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 27, 3036 (1894).
- 125) G.H. Wang und C.A. Kingsbury, *J. Org. Chem.*, 37, 2489 (1972).
- 126) M.S. Kharasch und E.K. Fields, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 2316 (1941).

- 127) C.M. Brewster und I.J. Putman, jr., J. Amer. Chem. Soc., 61, 3083 (1939).
- 128) H. Gelissen und P.H. Hermanns, Ber. dtsh. chem. Ges., 58, 768 (1925).
- 129) E. Graebe und A. Feer, Ber. dtsh. chem. Ges., 19, 2609 (1886).
- 130) M.C. Hart und A.D. Hirschfelder, J. Amer. Chem. Soc., 43, 1690 (1921).
- 131) J.v. Braun und R. Michaelis, Liebigs Ann. Chem., 507, 1 (1933).
- 132) E. Klarmann, L.W. Gates und V.A. Shternow, J. Amer. Chem. Soc., 54, 1204 (1932).
- 133) H. Bredereck, I. Henning und W. Rau, Chem. Ber., 86, 1085 (1953).
- 134) J. Kenyon, H. Phillips und F.M.H. Taylor, J. Chem. Soc., 1933, 173.
- 135) W.v.E. Doehring und L. Speers, J. Amer. Chem. Soc., 72, 5515 (1950).
- 136) H.G. Rule und E. Bretscher, J. Chem. Soc., 1927, 925.
- 137) loc. cit. 82), S. 425.
- 138) S. Harris und J.S. Pierce, J. Amer. Chem. Soc., 62, 2223 (1940).
- 139) K.v. Auwers und G. Wittig, J. prakt. Chem., 108, 105 (1924).
- 140) W.H. Daudt und J.F. Hyde, J. Amer. Chem. Soc., 74, 388 (1952).
- 141) R.N. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 69, 717 (1947).

- 142) J.F. Hyde, O.K. Johansson, W.H.Daudt, R.F. Flemming,
H.B. Blaudenslager und M.P. Roche, J. Amer. Chem. Soc.,
75, 5615 (1953).
- 143) J.v. Braun, K. Heider und E. Müller, Ber. dtsch. chem.
Ges., 50, 1637 (1917).
- 144) L.F. Fiezer, M.P. Gate, jr., und S.W. Kilmer, J. Amer. Chem.
Soc., 62, 2966 (1940).
- 145) E.L. Martin, J. Amer. Chem. Soc., 58, 1436 (1936).
- 146) loc. cit. 82), S. 481.
- 147) L. Friedmann und F.M. Logullo, J. Org. Chem., 34, 3089
(1963).
- 148) A. Michaelis, Ber. dtsch. chem. Ges., 27, 258 (1894).
- 149) H. Gilman und P.R. van Ess, J. Amer. Chem. Soc., 55, 1258
(1933).
- 150) D.A. Shirley, J.R. Johenson, jr. und J.P. Hendrix,
J. Organometal. Chem., 11, 217 (1968).
- 151) F.F. Blicke, H. Raffelson und B. Barna, J. Amer. Chem.
Soc., 74, 253 (1952).

LEBENS LAUF

=====

Personalien:

Name	Stumpe
Vorname	Rainer
Geburtsdatum	5. April 1947
Geburtsort	Görlitz
Eltern	Willi Stumpe, Ingenieur Anita Stumpe, geb. Rausch
Familienstand	verheiratet
Ehefrau	Dr. med. Angela Stumpe, geb. July
Konfession	evangelisch
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulbildung:

Volksschule	Berlin 1953 - 1957 Nürnberg 1957 - 1958
Gymnasium	Hans-Sachs-Gymnasium, Nürnberg mathematisch-naturwissenschaftlicher Zweig 1958 - 1967 Abschluß: Abitur

Studium:

Studium der Chemie, Friedrich-
Alexander-Universität, Erlangen-
Nürnberg, WS 67 - WS 75

Prüfungen:

Diplom-Chemiker-Vorprüfung:

Februar 1970

Diplom-Chemiker-Hauptprüfung

(mündlicher Teil): November 1972

Diplom: November 1973

Beruf:

wissenschaftl. Hilfskraft am

Institut für organische Chemie

der Friedrich-Alexander-Universität

Erlangen-Nürnberg von Januar bis

September 1974.

Wiss. Assistent m.d.V.b. an der

Gesamthochschule Siegen (Lehr-

stuhl für organische Chemie)

seit Oktober 1974.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hög, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990